



**Ana Raquel de Oliveira Ablum**

Licenciada em Conservação e Restauro

## **Estudo da Aplicação de Adesivos de Cura UV em Conservação e Restauro de Vidro e Vitral**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Conservação-Restauro

Orientador(a): Prof<sup>a</sup>. Doutora Márcia Gomes Vilarigues, Professora Auxiliar, FCT-UNL

Co-orientador(a): Prof<sup>a</sup>. Doutora Ana Maria Martelo Ramos, Professora Associada, FCT-UNL

Júri:

Presidente: Prof<sup>a</sup> Doutora Maria João Seixas Melo

Arguentes: Prof<sup>a</sup> Doutora Maria Teresa Varanda Cidade

Vogais: Prof<sup>a</sup>. Doutora Márcia Gomes Vilarigues



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Setembro, 2015**



**UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA**  
**Faculdade de Ciências e Tecnologia**  
**Departamento de Conservação e Restauro**

## **Estudo da Aplicação de Adesivos de Cura UV em Conservação e Restauro de Vidro e Vitral**

Por

Ana Raquel de Oliveira Ablum

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção do grau de Mestre em Conservação e Restauro

**Área de especialização:** Ciências da Conservação

**Orientador:** Prof<sup>a</sup>. Doutora Márcia Gomes Vilarigues

**Co-orientador:** Prof<sup>a</sup>. Doutora Ana Maria Martelo Ramos

**Lisboa**

**2015**

## **Estudo da Aplicação de Adesivos de Cura UV em Conservação e Restauro de Vidro e Vitral**

Copyright ©

Ana Raquel de Oliveira Ablum, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

*Para a minha mãe*



## AGRADECIMENTOS

---

Os meus agradecimentos têm obrigatoriamente de começar pela Prof<sup>a</sup>. Doutora Márcia Gomes Vilarigues e pela Prof<sup>a</sup>. Doutora Ana Maria Martelo Ramos, orientadoras deste projeto, por toda a orientação, disponibilidade e empenho constantes ao longo deste trabalho de investigação. Queria ainda agradecer por toda a paciência demonstrada, e pelos conselhos e palavras de amizade e de incentivo dadas sempre no momento certo, quando tudo parecia um pouco perdido.

Queria também agradecer à Dr.<sup>a</sup> Maria Augusta Lima, que apesar de não ser orientadora oficial deste trabalho, foi uma pessoa igualmente importante e fundamental na realização do mesmo. Obrigada por todos os seus conselhos e orientação durante o trabalho de laboratório.

Ao Professor António Pires de Matos pela ajuda disponibilizada em adquirir os materiais necessários ao trabalho e pelos conselhos prestados.

À Prof<sup>a</sup>. Doutora Teresa Cidade, do departamento de Ciências dos Materiais, pela disponibilidade e auxílio concedido durante a realização dos ensaios mecânicos.

Às minhas colegas Inês Coutinho e Vanessa Otero, pela paciência e ajuda durante o acompanhamento das análises laboratoriais.

À Susana Sá pelo auxílio imprescindível no entendimento de alguns conceitos, tendo sido fundamental na elaboração desta tese.

À D. Cremilde do Vicarte e à D. Ana Maria do DCR por terem sempre tido o carinho de nos apoiar e orientar nas burocracias.

Quero ainda agradecer também aos meus colegas, pelo bom ambiente de trabalho que proporcionaram, em especial à Alexandra Rodrigues pela amizade e companheirismo demonstrados ao longo destes anos, bem como toda a ajuda nos momentos mais difíceis e à Rosa Vidigal, por sempre ter tido uma palavra amiga de apoio e de conforto quando mais precisava.

E como não poderia deixar de ser, quero ainda agradecer à minha família, amigos e namorado por terem tido muita paciência durante esta fase de maior stress e por tornarem esta jornada tão mais fácil de suportar, transmitindo-me sempre a energia e a coragem necessárias para continuar. Palavras não são suficientes para agradecer todo o carinho.

Por último, um obrigado muito especial à FCT, em particular ao DCR, por terem sido como uma segunda casa para mim ao longo destes últimos anos, e pelo contributo fundamental que tiveram na minha formação profissional e enriquecimento pessoal.

*A ciência descreve as coisas como são;  
A arte, como são sentidas, como se sente que são.*

Fernando Pessoa



Do presente trabalho resultou a submissão de um artigo, com o título *UV Curing Adhesives for Conservation of Glass- Chemical and Mechanical Stability*, para comunicação oral em conferência internacional intitulada *Recent Advances in Glass and Ceramics Conservation*, a ocorrer em Wroclaw, Polónia, de 25 a 29 de Maio de 2016, no âmbito do *ICOM-CC Glass and Ceramics Working Group Interim Meeting*.



Alguns dos adesivos tradicionalmente utilizados na conservação e restauro de vidro e de vitral possuem tempos de cura longos, o que por vezes se torna num inconveniente, sobretudo quando pretendemos ter uma colagem célere com o máximo de eficácia possível.

Os adesivos de cura UV surgem assim como uma solução alternativa para este problema, uma vez que curam em poucos minutos, proporcionando uma união de fragmentos bastante rápida, bem como uma aplicação direta do produto sem haver a necessidade de preparação prévia de soluções químicas. Tal, não se verifica com alguns adesivos tradicionalmente utilizados, como a *Hxtal*<sup>®</sup> *NYL-1* e o *Paraloí*<sup>®</sup> *B72*, cuja eficácia embora seja do conhecimento dos conservadores-restauradores, têm tempos longos de cura ou de secagem.

O presente trabalho de investigação tem assim como objetivo, o estudo de dois adesivos de cura UV aplicados ao restauro de vidro e de vitral- *Bohle*<sup>®</sup> *MV 760* e *Vitralit*<sup>®</sup> *7561*- comparativamente com a *Hxtal*<sup>®</sup> *NYL-1* e o *PB*<sup>®</sup> -72, de modo a avaliar a estabilidade destes adesivos à foto-degradação em solarbox e em condições de humidade relativa elevada, e desta forma estimar as vantagens destes adesivos face aos tradicionais.

Nos três tipos de vidro escolhidos (incolor, verde de cobre e azul de cobalto) foram preparadas na totalidade 180 amostras coladas com cada adesivo, para realização de testes mecânicos de tração. Foram ainda realizados 24 filmes sobre vidro incolor, para análises de  $\mu$ -FTIR, espectroscopia de UV-Vis e colorimetria. Os resultados obtidos após foto-degradação e exposição à humidade relativa elevada foram posteriormente comparados com as amostras de referência.

Foi possível comprovar que o *PB*<sup>®</sup> -72 não sofreu praticamente nenhuma alteração no seu espectro de infravermelho, refletindo-se numa variação de cor mínima, não perceptível ao olho humano, sendo assim bastante estável ao envelhecimento. Por outro lado, foi aquele que apresentou menor resistência mecânica. A *Hxtal*<sup>®</sup> *NYL-1* sofreu alguma alteração de cor perante a foto-degradação, ainda assim sendo muito pouco perceptível a olho nu. No que diz respeito aos adesivos de cura UV, verificou-se que a *Vitralit*<sup>®</sup> *7561* registou alguma alteração química com a foto-degradação, tendo um maior grau de amarelecimento, e sendo por isso aparentemente pouco estável a este fator. A *Bohle*<sup>®</sup> *MV 760* foi o adesivo que apresentou maior resistência mecânica e menos alterações de cor, uma vez que o seu mecanismo de degradação sugeriu uma quebra das ligações de uretano, responsáveis pela reticulação do polímero, enquanto o esqueleto da componente acrílica permaneceu aparentemente intacto.

Os ensaios de exposição à humidade relativa elevada parecem não ter afetado a estabilidade dos adesivos estudados.

Foi ainda interessante observar que a presença de catiões metálicos, que conferem a cor ao vidro, tiveram influência no comportamento mecânico, uma vez que estes parecem ter funcionado como uma barreira de proteção dos polímeros, contra a radiação UV na câmara de envelhecimento.

**Palavras-chave:** vidro, vitral, adesivos de cura UV, ensaios mecânicos de tração, colorimetria, espectroscopia de UV-Vis, espectroscopia de infravermelho.



Some of the traditionally used adhesives in conservation and restoration of glass and stained glass have very long cure times. This can be unsuitable for situations where we need fast glass bonding with the highest efficiency possible.

Thus, UV curing adhesives arise as an alternative solution for this problem, since they crosslink in few minutes, providing a rapid bonding of the glass fragments as well as a direct application of the product, without being necessary the preparation of chemical solutions. On the other hand, with traditional adhesives as *Hxtal*<sup>®</sup> *NYL-1* and *Paraloíd*<sup>®</sup> *B72*, this fact doesn't happen, since they have long thermosetting or drying times, even though their efficiency is well known by conservators and restorers.

Therefore, the goal of the current research work was the study of two UV curing adhesives to be applied in restoration of glass and stained glass- *Bohle*<sup>®</sup> *MV 760* and *Vitralit*<sup>®</sup> *7561*, and compare these with the traditional adhesives- *Hxtal*<sup>®</sup> *NYL-1* and *PB-72*. Its stability to photo-degradation in solarbox and exposure to high levels of relative humidity was assessed in order to estimate the advantages of UV curing adhesives over the traditional ones.

In the three types of the chosen glasses (colourless, cobalt blue and copper green), it was prepared a total of 180 samples bonded with each adhesive, to perform mechanical tensile tests. It was also elaborated 24 films over colourless glass to conduct  $\mu$ -FTIR, UV-Vis spectroscopy and colourimetry analysis. The results after photo-degradation and exposure to high relative humidity were then compared with the reference samples.

It was possible to observe that *PB*<sup>®</sup>-72 suffered few alterations in terms of colour, being very stable to accelerated ageing. Although, this was the one with lower mechanical resistance. *Hxtal*<sup>®</sup> *NYL-1* presented some changes in colour, even knowing these changes wasn't much perceptible to the human eye.

Regarding the UV curing adhesives, *Vitralit*<sup>®</sup>7561 registered some chemical changes with the photo-degradation, showing a bigger yellowing. For this reason, *Vitralit*<sup>®</sup>7561 seems to be less stable to this factor. *Bohle*<sup>®</sup> *MV 760* was the adhesive with the most mechanical resistance and the one with less colour changes of them all. This may be explained by the fact that its degradation mechanism suggested a break in the urethane bonds, responsible for the crosslinking of the polymer, while the acrylic component stayed intact.

The assays of exposure to high relative humidity does not seem to affect the stability of the adhesives.

It was also interesting to observe that the presence of metallic cations, responsible for colouring the glass, had influence in the mechanical behavior, as these cations seem to have worked as a protection barrier of the polymers against UV radiation in solarbox chamber.

**Keywords:** glass, stained glass, UV curing adhesives, mechanical tensile tests, colourimetry, UV-Vis spectroscopy, infrared spectroscopy



# Índice de Conteúdos

1. Introdução .....	1
2. Adesivos de cura por radiação ultravioleta .....	3
2.1 O que são e quais são os mecanismos químicos envolvidos? .....	3
2.2 Relação das formulações com as suas propriedades .....	3
2.3 Quais são as principais vantagens e desvantagens? .....	4
2.4 Requisitos do substrato .....	6
2.5 Requisitos do equipamento e condições de cura .....	6
3. Critérios na seleção de um adesivo .....	7
4. Os adesivos em estudo .....	9
4.1 Adesivos tradicionais em vidro - O caso da <i>Hxtal</i> <sup>®</sup> <i>NYL-1</i> e do <i>PB</i> <sup>®</sup> -72 .....	9
4.2 Adesivos de cura UV - o caso da <i>Bohle</i> <sup>®</sup> <i>MV 760</i> e <i>Vitralit</i> <sup>®</sup> 7561 .....	11
5. Os vidros selecionados .....	13
6. Procedimento Experimental .....	15
6.1 Preparação das amostras de vidro .....	15
6.2 Preparação dos filmes e amostras coladas com cada adesivo .....	15
7. Resultados .....	17
7.1 Alterações moleculares .....	17
7.2 Alterações na cor- colorimetria .....	22
7.3 Alterações na cor- espectroscopia de absorção de Ultravioleta- Visível .....	25
7.4 Alterações físicas .....	25
8. Conclusões .....	31
Bibliografia .....	34
Anexos .....	37
Anexo I .....	38
Anexo II .....	42
Anexo III .....	43
Anexo IV .....	44
Anexo V .....	46
Anexo VI .....	50
Anexo VII .....	58
Anexo VIII .....	61
Anexo IX .....	63
Glossário .....	65





# Índice de Figuras

<b>Figura 4.1.1-</b> Estrutura de uma resina epoxídica à base de DGEBA- cadeia linear antes da reticulação, onde é possível observar a presença dos anéis epóxicos. (Kinloch, 1987).....	9
<b>Figura 4.1.2-</b> Estrutura química do PB®-72. Monómero de MA e de EMA da direita para a esquerda respetivamente. (Baglioni, <i>et al.</i> , 2014).....	10
<b>Figura 4.2.1-</b> Estrutura geral de um poliuretano à base de poliéter (PU-PET).....	11
<b>Figura 5.1-</b> Espectros de absorvância UV-Vis para o vidro azul de cobalto, vidro incolor e vidro verde de cobre. A marca a 361,71nm representa o $\lambda$ da fonte.....	13
<b>Figura 6.1.1-</b> Dimensões de cada amostra em cm.....	15
<b>Figura 7.1.1-</b> Espectros de infravermelho obtidos para o PB®-72 em solarbox: comparação entre as 0 horas e as 2000 horas.....	18
<b>Figura 7.1.2-</b> Espectros de infravermelho obtidos para a Hxtal® NYL-1 em solarbox: comparação entre as 0 horas e as 2000 horas.....	19
<b>Figura 7.1.3-</b> Espectros de infravermelho obtidos para a Vitralit® 7561 em solarbox: comparação entre as 0 horas e as 2000 horas.....	20
<b>Figura 7.1.4-</b> Espectros de infravermelho obtidos para a Bohle® MV 760 em solarbox: comparação entre as 0 horas e as 2000 horas.....	21
<b>Figura 7.2.1-</b> Gráfico de barras referente aos resultados calculados para as variações de cor sofridas por cada adesivo, nas condições de foto-envelhecimento acelerado, HR elevada e amostras de referência.....	22
<b>Figura 7.3.1-</b> Espectros de absorção de UV-Vis para os adesivos em solarbox. Comparação entre os resultados obtidos antes do ensaio e os resultados após 2000 horas.....	25
<b>Figura 7.3.2-</b> Espectros de absorção de UV-Vis para os adesivos em HR elevada. Comparação entre os resultados obtidos antes do ensaio e os resultados após 2000 horas.....	25
<b>Figura 7.4.1-</b> Módulo de Young de cada adesivo para cada ensaio em vidro incolor.....	26
<b>Figura 7.4.2-</b> Tensão de rutura de cada adesivo para cada ensaio em vidro incolor.....	26
<b>Figura 7.4.3-</b> Módulo de Young de cada adesivo para cada ensaio em vidro verde de cobre.....	26
<b>Figura 7.4.4-</b> Tensão de rutura de cada adesivo para cada ensaio em vidro verde de cobre.....	26
<b>Figura 7.4.5-</b> Módulo de Young de cada adesivo para cada ensaio em vidro azul de cobalto.....	26
<b>Figura 7.4.6-</b> Tensão de rutura de cada adesivo para cada ensaio em vidro azul de cobalto.....	26
<b>Figura IV.1-</b> Estrutura química do SiO <sub>4</sub> .....	44
<b>Figura IV.2-</b> Estrutura química de um silicato (Hernández, 2011).....	44
<b>Figura IV.3-</b> Interação da estrutura silicatada com um poliacrilato (Hernández, 2011).....	45
<b>Figura IV.4-</b> Formação de uma ponte de oxigénio durante a adesão entre um substrato vítreo e um polímero acrílico (Hernández, 2011).....	45
<b>Figura IV.5-</b> União de duas estruturas de silicato com um poliacrilato, mediante uma reação de condensação (Hernández, 2011).....	45

<b>Figura V.1-</b> Esquema de elaboração das amostras.....	46
<b>Figura VI.1-</b> Espectros de infravermelho do <i>PB</i> <sup>®</sup> -72 em solarbox ao longo do tempo.....	50
<b>Figura VI.2-</b> Espectros de infravermelho da <i>Hxtal</i> <sup>®</sup> <i>NYL-1</i> em solarbox ao longo do tempo.....	51
<b>Figura VI.3-</b> Espectros de infravermelho da <i>Bohle</i> <sup>®</sup> <i>MV 760</i> em solarbox ao longo do tempo.....	52
<b>Figura VI.4-</b> Espectros de infravermelho da <i>Vitralit</i> <sup>®</sup> 7561 em solarbox ao longo do tempo.....	53
<b>Figura VI.5-</b> Espectros de infravermelho do <i>PB</i> <sup>®</sup> -72 em HR elevada ao longo do tempo.....	54
<b>Figura VI.6-</b> Espectros de infravermelho da <i>Hxtal</i> <sup>®</sup> <i>NYL-1</i> em HR elevada ao longo do tempo.....	55
<b>Figura VI.7-</b> Espectros de infravermelho da <i>Bohle</i> <sup>®</sup> <i>MV 760</i> em HR elevada ao longo do tempo.....	56
<b>Figura VI.8-</b> Espectros de infravermelho da <i>Vitralit</i> <sup>®</sup> 7561 em HR elevada ao longo do tempo.....	57
<b>Figura VIII.1-</b> Folha de registo obtida de um ensaio mecânico de tração, Força (N) versus Alongamento (mm). À direita, a regressão linear da reta tangente ao gráfico, Tensão (N/mm <sup>2</sup> ) versus Deformação (%), para determinação do Módulo de Young.....	62
<b>Figura IX.1-</b> Amostras de filmes de referência: comparação da cor entre adesivos nestas condições.....	63
<b>Figura IX.2-</b> Amostras de filmes após foto-envelhecimento: comparação da cor entre adesivos nestas condições. A mancha amarela presente numa das amostras de <i>Vitralit</i> <sup>®</sup> 7561 pode ser proveniente de contaminação, uma vez que é uma marca localizada.....	63
<b>Figura IX.3-</b> Amostras de filmes após exposição à HR elevada: comparação da cor entre adesivos nestas condições.....	63
<b>Figura IX.4-</b> <i>Hxtal</i> <sup>®</sup> <i>NYL-1</i> : comparação de cor dos filmes, entre a referência e após foto-envelhecimento e exposição à HR elevada. É possível observar um ligeiro amarelecimento da amostra sujeita à solarbox, comparativamente com as restantes duas.....	64
<b>Figura IX.5-</b> <i>PB</i> <sup>®</sup> -72: comparação de cor dos filmes, entre a referência e após foto-envelhecimento e exposição à HR elevada. Não se registam alterações perceptíveis.....	64
<b>Figura IX.6-</b> <i>Bohle</i> <sup>®</sup> <i>MV 760</i> : comparação de cor dos filmes, entre a referência e após foto-envelhecimento e exposição à HR elevada. Não se registam alterações perceptíveis.....	64
<b>Figura IX.7-</b> <i>Vitralit</i> <sup>®</sup> 7561: comparação de cor dos filmes, entre a referência e após foto-envelhecimento e exposição à HR elevada. Existe ligeiro amarelecimento nos rebordos da amostra sujeita à solarbox.....	64
<b>Figura IX.8-</b> Filme de <i>PB</i> <sup>®</sup> -72, onde é possível observar a presença de bolhas de ar que se formaram aquando da evaporação do solvente.....	64
<b>Figura IX.9-</b> Amostra colada com <i>PB</i> <sup>®</sup> -72. Também na linha de fratura é possível notar a existência das pequenas de bolhas de ar, que não permitiram a formação de um filme mais homogéneo e coeso.....	64

# Índice de Tabelas

<b>Tabela 3.1-</b> Propriedades decisivas na escolha dos adesivos de cura UV, de acordo com as suas fichas técnicas.....	7
<b>Tabela VI.1-</b> Principais frequências do PB®-72 antes e ao longo do tempo de envelhecimento em solarbox.....	50
<b>Tabela VI.2-</b> Principais frequências da Hxtal® NYL-1 antes e ao longo do tempo de envelhecimento em solarbox.....	51
<b>Tabela VI.3</b> - Principais frequências da Bohle® MV 760 antes e ao longo do tempo de envelhecimento em solarbox.....	52
<b>Tabela VI.4</b> - Principais frequências da Vitralit® 7561 antes e ao longo do tempo de envelhecimento em solarbox.....	53
<b>Tabela VI.5-</b> Principais frequências do PB®-72 antes e ao longo do tempo de exposição a HR elevada.....	54
<b>Tabela VI.6-</b> Principais frequências da Hxtal® NYL-1 antes e ao longo do tempo de exposição a HR elevada....	55
<b>Tabela VI.7-</b> Principais frequências da Bohle® MV 760 antes e ao longo do tempo de exposição a HR elevada.....	56
<b>Tabela VI.8-</b> Principais frequências da Vitralit® 7561 antes e ao longo do tempo de exposição a HR elevada.....	57
<b>Tabela VII.1</b> - Variações das coordenadas de cor e variação total da cor calculadas para cada adesivo às diferentes horas nas amostras envelhecidas em solarbox -replicados a).....	58
<b>Tabela VII.2-</b> Variações das coordenadas de cor e variação total da cor calculadas para cada adesivo às diferentes horas nas amostras envelhecidas em solarbox - replicados b).....	58
<b>Tabela VII.3-</b> Médias das variações de cor e respectivos desvios-padrão para cada adesivo nas amostras envelhecidas em solarbox.....	58
<b>Tabela VII.4-</b> Variações das coordenadas de cor e variação total da cor calculadas para cada adesivo às diferentes horas nas amostras expostas a HR elevada - replicados a).....	59
<b>Tabela VII.5</b> -Variações das coordenadas de cor e variação total da cor calculadas para cada adesivo às diferentes horas nas amostras expostas a HR elevada - replicados b).....	59
<b>Tabela VII.6-</b> Médias das variações de cor e respectivos desvios-padrão para cada adesivo nas amostras expostas a HR elevada.....	59
<b>Tabela VII.7-</b> Variações das coordenadas de cor e variação total da cor calculadas para cada adesivo às diferentes horas nas amostras de referência - replicados a).....	60
<b>Tabela VII.8-</b> Variações das coordenadas de cor e variação total da cor calculadas para cada adesivo às diferentes horas nas amostras de referência - replicados b).....	60
<b>Tabela VII.9-</b> Médias das variações de cor e respetivos desvios-padrão para cada adesivo nas amostras de referência.....	60
<b>Tabela VIII.1-</b> Módulo de Young calculado para cada adesivo nos três tipos de vidro às 0 horas (Ref.) e após 2000 horas em cada condição de ensaio e respetivos desvios padrão.....	61
<b>Tabela VIII.2-</b> Tensão de rutura calculada para cada adesivo nos três tipos de vidro às 0 horas (Ref.) e após 2000 horas em cada condição de ensaio e respetivos desvios padrão.....	61



## Lista de siglas e símbolos

**UNL** - Universidade Nova de Lisboa

**FCT** - Faculdade de Ciências e Tecnologia

**DCR**- Departamento de Conservação e Restauro

**PB-72** – Paralóid® B-72

**UV** – ultravioleta

**I**- Intensidade da radiação UV. É expressa em mW/cm<sup>2</sup>.

**UV -Vis**- ultravioleta- visível

**HR**- humidade relativa

**DGEBA**- diglicidil éter de bisfenol A

**PU**- poliuretano

**PU-PET**- poliuretano de poliéter

**PU-PES**- poliuretano de poliéster

***n***- índice de refração

**Tg**- temperatura de transição vítrea

**μ-FTIR** - micro espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier

**ΔE**- Variação total da cor

**λ**- comprimento de onda

**nm**- nanómetros

**mm**- milímetros

**σ<sub>r</sub>**- tensão de rutura

**ε**- deformação física

**E**- módulo de Young

## 1. Introdução

Em conservação e restauro de vidro e de vitral é por vezes vantajoso ter uma colagem de fragmentos não só eficiente como também rápida. Os adesivos normalmente utilizados na conservação e restauro de vidro, como são os exemplos da *Hxtal*<sup>®</sup> *NYL-1* e do *Paraloíá*<sup>®</sup> *B72*, embora bastante eficazes, não proporcionam essa colagem rápida em poucos minutos, e que por vezes é tão necessária, particularmente nas situações em que existem prazos restritos a serem cumpridos. No caso do adesivo *Hxtal*<sup>®</sup> *NYL-1*, o tempo de cura total demora cerca de 7 dias, enquanto para o *PB*<sup>®</sup>-72, a evaporação do solvente demora mais ou menos o mesmo tempo, consoante o solvente utilizado e as condições ambientais envolventes.

Por outro lado, um adesivo com uma cura ou secagem muito demorada levanta o problema de desalinhamento dos fragmentos, que se tornam mais difíceis de serem mantidos na posição correta durante esse tempo, sendo por vezes necessário adotar sistemas de suporte mais complexos. Nestes casos seria bastante vantajoso ter um adesivo cuja cura fosse rápida, uma vez que permitiria ao conservador-restaurador ter total controlo manual do posicionamento e alinhamento dos fragmentos, podendo ser ele próprio a mantê-los nas posições certas durante a cura.

Desta forma, o presente trabalho de investigação surgiu da necessidade em estudar uma solução para esta questão, ao tentar encontrar adesivos alternativos que proporcionem, igualmente, a eficácia na colagem de vidro, mas que demorem menos tempo a curar do que os adesivos tradicionais, sem esquecer, como é evidente, a estabilidade que esses adesivos deverão possuir.

Uma alternativa são os já conhecidos adesivos de cura UV, que como o próprio nome indica, são resinas que polimerizam e/ou reticulam sob a ação de radiação ultravioleta com determinado comprimento de onda específico para cada adesivo. De facto, estes adesivos possuem uma cura bastante rápida, estando esta completa geralmente em poucos segundos ou minutos.

De uma forma geral, estes adesivos encontram-se já bastante estudados no que diz respeito às suas propriedades químicas e mecânicas (Goss, 2002; Haddon & Smith, 1991), sendo amplamente utilizados com bastante sucesso nomeadamente na indústria automóvel, na reparação dos vidros dos pára-brisas. Contudo, em conservação e restauro de vidro e de vitral, embora já tenham sido utilizados alguns adesivos desta natureza (Davidson, 1998), não existe nenhum estudo detalhado dos mesmos ao nível do seu comportamento a longo prazo. Por outro lado, tratam-se de produtos comerciais já preparados com determinadas formulações e prontos a serem utilizados por aplicação direta, ao contrário de outros adesivos tradicionais que são preparados pelos próprios conservadores-restauradores. Tal facto não permite ter o total controlo dos componentes e respetivas concentrações utilizadas. Portanto, nem sempre é possível saber até que ponto a utilização destes adesivos comerciais, “ready-to-use”, são prejudiciais ou não, aos substratos onde são aplicados. Desta forma, o presente estudo é bastante importante para entender os efeitos a curto e a médio prazo deste género de adesivos.

Assim, este trabalho tem como objetivo conduzir um estudo rigoroso sobre a aplicação de dois adesivos de cura UV, por forma a compreender e avaliar as vantagens e desvantagens da sua utilização

na conservação e restauro de vidro e de vitral. Para tal, foram estudadas, a eficácia, propriedades e estabilidade de dois adesivos de cura UV- *Bohle*<sup>®</sup> *MV 760* e *Vitralit*<sup>®</sup> *7561*, em vidro incolor e colorido, comparativamente com os adesivos normalmente utilizados- *Hxtal*<sup>®</sup> *NYL-1* e *PB*<sup>®</sup>-72, a curto e a médio prazo, simulando o envelhecimento, através de foto-degradação em solarbox e por exposição a condições de humidade relativa elevada.

## 2. Adesivos de cura por radiação ultravioleta

### 2.1 O que são e quais são os mecanismos químicos envolvidos?

Adesivos de cura UV são capazes de polimerizar e/ou reticular sob a ação de uma fonte de UV, através de dois mecanismos de polimerização de crescimento em cadeia (ou adição) distintos- radicalar e catiónico (Decker, C. *et al*, 2001; Haddon & Smith, 1991; Young & Lovell, 2002). Contudo, a grande maioria das formulações mais comuns polimeriza através de radicais livres, nomeadamente os adesivos cuja natureza é à base de metacrilatos e acrilatos (Haddon & Smith, 1991). Relativamente aos adesivos epoxídicos a cura será essencialmente catiónica.

Normalmente, nos adesivos de elevada performance, como é o caso do *PB*<sup>®</sup>-72, ou ainda dos estruturais, como a *Hxtal*<sup>®</sup> *NYL-1*, existem pelo menos dois componentes principais adicionados à composição - a resina e o solvente ou o agente de reticulação, respetivamente. No caso do primeiro, para que este tipo de adesivo funcione, é necessário que o solvente evapore, ficando apenas a resina a realizar a função de colagem, sendo o polímero um termoplástico com cadeias lineares ou ramificadas. No caso do segundo tipo, é necessário que ocorra reação química entre a resina e o agente de reticulação, formando-se ligações covalentes entre as cadeias e uma estrutura em rede, ou seja, um polímero termoendurecível (Comyn, 1997; Koob, 1986; Young & Lovell, 2002).

No caso dos adesivos de cura UV, pode igualmente considerar-se que existem “duas partes” principais na sua formulação, mas o processo de “endurecimento” irá ser diferente. Assim, um dos componentes principais é a resina, que é constituída normalmente por monómeros residuais, oligómeros e/ou pré-polímeros de determinada natureza química e que deverá ter um certo tipo de insaturação, que pode ser por exemplo um grupo acrilato (Allen, 1996).

A outra parte fundamental a este tipo de adesivos são os foto-iniciadores - espécies químicas capazes de reagir com a radiação ultravioleta (Allen, 1996; Decker, C. *et al*, 2001; Haddon & Smith, 1991; Moon *et al*, 2005). Estes compostos não irão reagir com os monómeros ou pré-polímeros e apenas funcionam de forma a desencadear o processo de polimerização das cadeias e a sua reticulação.

### 2.2 Relação das formulações com as suas propriedades

Para além da componente resinosa e dos foto-iniciadores, os adesivos, em particular os de cura UV, poderão conter igualmente nas suas formulações outro tipo de aditivos, que são aplicados com as mais variadíssimas finalidades. Na realidade, a maior parte destes adesivos contém outros componentes que não constituem polímeros e que são adicionados com o objetivo de promoverem normalmente uma melhor coesão e adesão do adesivo ou a melhorar outras características e propriedades do mesmo (Comyn, 1997; Kinloch, 1987; Marotta, n.d).



Estes aditivos poderão ser por exemplo estabilizadores UV ou antioxidantes contra a degradação do polímero pela radiação ultravioleta ou pelo oxigénio; plastificantes, que aumentam a flexibilidade do polímero e diminuem a sua Tg; cargas; e até mesmo agentes de acoplamento de silano, que promovem a adesão do adesivo ao substrato, ao conterem uma componente orgânica que interage com a matriz polimérica, e uma componente inorgânica que se une ao substrato, com particular sucesso para os que são de natureza vítrea (Chapman & Mason, 2003; Comyn, 1997; Kinloch, 1987).

Desta forma, combinando os aditivos com os monómeros ou pré-polímeros presentes no adesivo, e consoante a sua natureza, irão ser proporcionadas formulações com determinadas características desejáveis, por forma a adequarem-se a determinado substrato e a possuírem certas propriedades, tais como um dado grau de rigidez do adesivo quando curado; uma velocidade de cura mais ou menos rápida; maior ou menor resistência química a solventes; maior ou menor viscosidade; maior ou menor flexibilidade; entre outras características (Allen, 1996; Kinloch, 1987; Haddon & Smith, 1991).

Para além disso, a própria natureza da resina irá influenciar as propriedades físicas do adesivo que se irá formar, podendo torná-lo mais ou menos resistente a determinados fatores como a humidade, a temperatura ou solventes químicos.

### **2.3 Quais são as principais vantagens e desvantagens?**

Existem inúmeras vantagens associadas a estes adesivos, sendo que a vantagem que mais se destaca é a cura em poucos segundos, face aos adesivos tradicionais que curam mais demoradamente, quer por reações químicas ou por evaporação do solvente, à temperatura ambiente (Allen, 1996; Goss, 2002; Haddon & Smith, 1991; Marotta, n.d).

Esta característica foi em grande parte, responsável pelo interesse nestes adesivos com o propósito de serem aplicados ao restauro de vidro e de vitral. Por outro lado, o facto de se poder decidir quando se pretende iniciar o processo de cura ao incidir uma fonte de luz UV, permite reunir o tempo necessário à montagem e alinhamento dos fragmentos de vidro de uma obra de arte, após a aplicação do adesivo ainda não reticulado. Enquanto no caso de adesivos que demoram a curar, como a *Hxtal<sup>®</sup> NYL-1*, existe sempre a possibilidade de haver o desalinhamento dos fragmentos ao longo do tempo de cura. Nos vitrais, onde por vezes a colagem tem de ser realizada por capilaridade, isto é, por migração do adesivo pela linha de fratura, já com os fragmentos devidamente limpos e alinhados, bastará disponibilizar o tempo necessário a essa migração antes de incidir a radiação UV para promover a cura do adesivo. Outra vantagem importante é a utilização bastante fácil e prática destes adesivos, cuja aplicação é direta e sem necessidade de preparação prévia de soluções, sendo “ready-to-use”, não ocorrendo emissão de solventes (Haddon & Smith, 1991). Contudo, como já foi referido, esta característica pode também revelar-se em certa medida, problemática, uma vez que não permite ao conservador-restaurador ter o total conhecimento da composição das formulações e consequentemente os seus efeitos a longo prazo no substrato vítreo.

Estes adesivos permitem ainda, a reparação de diversas fraturas numa mesma obra em simultâneo, desde que possuindo uma fonte de radiação UV com dimensões suficientes para abranger toda a área onde foi aplicado o adesivo. Tal, traduz-se num processo fácil de automatizar, numa linha de produção, poupando tempo ao conservador-restaurador (Marotta, n.d.).

Por outro lado, os adesivos de cura UV possuem também uma enorme aplicabilidade no que diz respeito à natureza do substrato onde podem ser aplicados, podendo ser utilizados não só em vidro, como também em metal e até plásticos, como é possível verificar após breve leitura das fichas técnicas destes produtos, disponibilizadas no anexo I.

São ainda adesivos capazes de originar uma linha de adesão bastante “limpa” e homogénea, quando aplicados na fratura sob a forma de filme muito fino e quando o seu índice de refração for semelhante ao do vidro (Goss, 2002; Marotta, n.d.).

Em contrapartida, camadas muito espessas de adesivo, para além do desperdício, poderão resultar em preenchimentos menos homogéneos.

No caso específico do vidro, se este for colorido ou até mesmo opaco, não irá ser capaz de transmitir a radiação ultravioleta na sua totalidade, que por seu turno, poderá não atingir o adesivo, pelo menos em toda a sua área. Tal facto poderá resultar numa cura ineficaz, e que por sua vez pode refletir-se no comportamento físico do adesivo. Em substratos com filtros ou inibidores de radiação ultravioleta, também o processo de cura por ação do UV se encontrará dificultado (Marotta, n.d.). Portanto, em substratos vítreos, estes deverão ser idealmente transparentes (Haddon & Smith, 1991). Esta realidade poderá constituir uma problemática no caso dos vitrais, onde os vidros são coloridos e que geralmente possuem camadas pictóricas.

Ainda nos adesivos de natureza acrílica, e ao contrário do que acontece com os adesivos de natureza epoxídica, existe uma dificuldade acrescida no processo de cura e que está relacionada com fatores externos- o oxigénio presente na atmosfera (Haddon & Smith, 1991).

Como na cura desta natureza de adesivos, existem radicais livres envolvidos, na presença de oxigénio, a cura do polímero fica comprometida, pois nem todos os radicais formados irão participar na sua polimerização. Ao invés disso, irão reagir com o oxigénio e formar radicais peróxidos que se tornam num obstáculo não só à cura eficaz, como à adesão do polímero, que fica mal curado (Haddon & Smith, 1991). Tal, resulta normalmente numa superfície viscosa e húmida, ou seja, que não ficou totalmente reticulada (Allen, 1996; Goss, 2002; Haddon & Smith, 1991).

No entanto, existem formas de ultrapassar este obstáculo, utilizando por exemplo lâmpadas ultravioleta de elevada intensidade, por forma a assegurar uma rápida cura da superfície do adesivo (Goss, 2002). Outra solução passa por efetuar a cura numa atmosfera inerte utilizando azoto no estado gasoso (Allen, 1996; Hernández, 2011), ou ainda com o recurso a aminas terciárias eficazes na eliminação do oxigénio, quando adicionadas às formulações comerciais com o intuito de prevenir a oxidação. Mais recentemente, começou-se a utilizar também foto-iniciadores insensíveis ao oxigénio como por exemplo a metilbenzoína (Allen, 1996).

Finalmente, uma vez que se está a falar de radiação ultravioleta, é importante que sejam tomados os cuidados necessários durante a manipulação da fonte, de forma a salvaguardar a saúde do operador.

## 2.4 Requisitos do substrato

Um outro fator que pode dar um fim precoce e incompleto à polimerização e reticulação do adesivo é a presença de impurezas (Comyn, 1997; Cowie, 1991; Kinloch, 1987). Por este motivo é tão importante que a superfície do substrato, onde o adesivo irá ser aplicado, esteja completamente livre de sujidades e gorduras que poderão reagir com os radicais (Comyn, 1997; Conservation Unit Museums and Galleries Commission, 1987; Cowie, 1991; Kinloch, 1987).

Por esta razão, embora estes adesivos sejam de aplicação fácil, existem alguns aspetos na sua utilização que não devem ser descurados, sob risco de prejudicar o processo de cura e consequentemente afetar a sua função. Ainda que não seja necessário a adição de outros componentes às formulações, como já foi referido, podem contudo, ser utilizados determinados produtos preparatórios no substrato. Estes produtos, normalmente designados por *ativadores* ou *primers* são aplicados diretamente na superfície do material a ser colado, com a finalidade de promover a adesão e/ou até a própria reticulação do adesivo, sobretudo nos casos em que esta poderá ser dificultada pelas limitações referidas anteriormente (Comyn, 1997; Goss, 2002; Kinloch, 1987).

## 2.5 Requisitos do equipamento e condições de cura

Após a limpeza da superfície, esta estará então, apta a receber o adesivo. Durante a cura, é fundamental que o comprimento de onda dos fotões emitidos pela fonte de radiação UV corresponda ao comprimento de onda e intensidade (I) que é necessário para que os foto-iniciadores consigam interagir com essa radiação e iniciem assim a polimerização e/ou a reticulação do polímero (Goss, 2002; Marotta, n.d; Moon *et al*, 2005).

Desta forma, é essencial que a fonte de radiação UV utilizada opere a um comprimento de onda apropriado ao adesivo em causa (Goss, 2002). Caso contrário, a polimerização não ocorrerá de forma correta ou poderá nem ocorrer de todo. O resultado final será um adesivo que não endureceu e tem fraca coesão e adesão ao substrato (Moon *et al*, 2005).

As instruções no que dizem respeito ao comprimento de onda que a fonte deverá ter, bem como a intensidade e tempo de incidência da mesma, são informações geralmente fornecidas pelos fabricantes e que deverão ser cumpridas rigorosamente para que a cura do adesivo seja completa e eficiente.

### 3. Critérios na seleção de um adesivo

Havendo disponíveis no mercado, uma grande panóplia de adesivos de cura UV com as mais diversas propriedades, a escolha de um bom adesivo não deverá ser tomada com levandade. Foi assim realizado um estudo prévio e rigoroso dos vários adesivos que existem, através de uma análise atenta das fichas técnicas dos produtos. Durante essa análise foi realizado o levantamento das propriedades mais significativas e relevantes (as quais se encontram resumidas abaixo na tabela 3.1), face aos objetivos do presente trabalho de investigação e de acordo com as propriedades que um adesivo deverá possuir<sup>1</sup> (Goss, 2002; Koob, 2006; Down, 2001; Tsagkalias *et al*, 2013) e que foram na realidade, decisivas para a escolha dos adesivos mais adequados.

Desta forma, foram escolhidos dois adesivos de cura UV comerciais de natureza acrílica, que reúnem e satisfazem as condições necessárias - *Bohle*® MV 760 e *Vitralit*® 7561.

**Tabela 3.1**-Propriedades decisivas na escolha dos adesivos de cura UV, de acordo com as suas fichas técnicas

Nome Comercial	Substrato	<i>n</i>	Natureza química	Resistência	Viscosidade	Cor	Outras propriedades
<i>Bohle</i> ® MV 760	Vidro	1.502	Acrilato de uretano	Muito resistente ao amarelecimento e humidade	Média: 1800mPa.s	Incolor	Elevado alongamento na rutura
<i>Vitralit</i> ® 7561	Vidro	1.49	Acrilato	Resistente à humidade	Baixa: 500-850mPa.s	Incolor	Polímero muito flexível

<sup>1</sup> Os requisitos para a escolha de um adesivo apropriado à conservação e restauro de vidro encontram-se sintetizados no anexo I.



## 4. Os adesivos em estudo

### 4.1 Adesivos tradicionais em vidro - O caso da *Hxtal*<sup>®</sup> *NYL-1* e do *PB*<sup>®</sup>-72

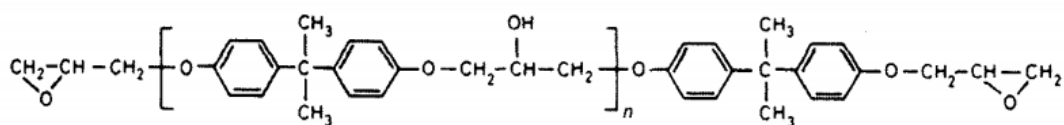
Por forma a avaliar a eficácia e a vantagem da utilização dos adesivos de cura por UV selecionados, face a outros tipos de adesivos de vidro, tornou-se fundamental efetuar o estudo comparativo do comportamento destas duas naturezas de adesivos. Desta forma, para este estudo comparativo foram selecionados a *Hxtal*<sup>®</sup> *NYL-1* e o *PB*<sup>®</sup>-72, por serem os adesivos que normalmente são utilizados no restauro de vidro e de vitral, e que exibem um bom desempenho a longo prazo (Jägers *et al*, 2010).

A *Hxtal*<sup>®</sup> *NYL-1* consiste no primeiro adesivo epoxídico concebido especialmente para ser utilizado na área da conservação e restauro, não apenas de vidro como também em substratos de outras naturezas.

Comercialmente, a *Hxtal*<sup>®</sup> *NYL-1* é um adesivo estrutural que se baseia normalmente num polioxipropileno triamida diglicidil éter de bisfenol A hidrogenado (Coutinho, 2008). À semelhança de outros adesivos epoxídicos, a *Hxtal*<sup>®</sup> *NYL-1* é fornecida em duas partes líquidas ambas de baixa viscosidade - a resina epoxídica (parte A) e o agente reticulante (parte B) - que deverão ser adicionadas uma à outra na proporção de 3:1 respetivamente, antes de se efetuar a colagem (Coutinho, 2008; Tsagkalias *et al*, 2013).

As resinas epoxídicas são fundamentalmente poliéteres com um grupo epoxídico antes de sofrerem reticulação. A resina epoxídica mais frequentemente utilizada nas formulações é o diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), cuja estrutura molecular está representada na figura 4.1.1. Esta resina é obtida por reação química de condensação do cloreto de sódio do bisfenol A com uma epiclórídina (Comyn, 1997; Coutinho, 2008; Kinloch, 1987), sendo viscosa e formada por cadeias lineares que contêm o anel epoxídico. Reticula posteriormente através da formação de ligações cruzadas entre as cadeias, desencadeadas por reações químicas de adição que são promovidas pela junção do agente reticulante, o qual “abre” o anel epoxídico (Coutinho, 2008; Conservation Unit Museums and Galleries Commission, 1987; Kinloch, 1987). Neste ponto, como a reação não é de condensação, não ocorre a libertação de compostos voláteis (Kinloch, 1987). A aplicação de calor acelera a polimerização, formando-se o adesivo termoendurecível.

Como reticulantes podem ser utilizados diversos produtos, tais como poliaminas- aromáticas ou alifáticas; poliamidas, polisulfitos e ácidos. Contudo, o recurso a amidas e a aminas é o mais comum nas resinas epoxídicas utilizadas em conservação e restauro de vidro (Comyn, 1997; Coutinho, 2008).



**Figura 4.1.1-** Estrutura de uma resina epoxídica à base de DGEBA- cadeia linear antes da reticulação, onde é possível observar a presença dos anéis epoxídicos. (Kinloch, 1987)

No que diz respeito aos adesivos à base de solventes, que são normalmente adesivos já polimerizados, como é o exemplo do *PB*<sup>®</sup>-72, são também amplamente utilizados na conservação e restauro (Conservation Unit Museums and Galleries Commission, 1987).

Neste tipo de adesivos, existe a necessidade de diminuir a viscosidade, por forma a ser possível a sua aplicação no substrato pretendido. Para tal, recorre-se à adição de um solvente orgânico ou de água, de modo a dissolver o polímero ou a formar uma emulsão, respetivamente (Comyn, 1997; Conservation Unit Museums and Galleries Commission, 1987; Kinloch, 1987).

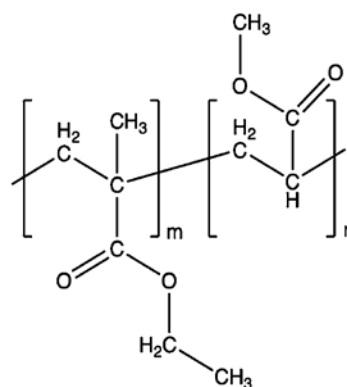
Estes polímeros são termoplásticos, o que significa que ao contrário da *Hxtal*<sup>®</sup> *NYL-1*, são polímeros formados por cadeias longas e predominantemente lineares ou ramificadas, sem reticulações, e que quando são sujeitos a uma dada temperatura tornam-se moldáveis, adquirindo propriedades plásticas. Por este motivo e pelo facto de serem polímeros solúveis, são altamente reversíveis, pois basta dissolvê-los no seu solvente para se conseguir remover o adesivo facilmente. Esta é uma das grandes vantagens deste tipo de polímero na conservação e restauro, comparativamente com a *Hxtal*<sup>®</sup> *NYL-1* (Chapman & Mason, 2003; Conservation Unit Museums and Galleries Commission, 1987; Koob, 1986; Podany *et al.*, 2001).

O *PB*<sup>®</sup>-72 trata-se de um copolímero acrílico, composto por etilmetacrilato (EMA) e metilacrilato (MA) na proporção de 70:30% respetivamente (Chapman & Mason, 2003; Conservation Unit Museums and Galleries Commission, 1987; Jägers *et al.*, 2010). A sua estrutura química básica pode ser observada na figura 4.1.2 (Baglioni *et al.*, 2014).

A seleção do solvente a utilizar, bem como a concentração do polímero a dissolver, são fatores igualmente importantes, devendo cada caso ser analisado em pormenor para uma escolha adequada. (Chapman & Mason, 2003).

Um solvente não deverá evaporar de forma muito rápida sob risco de formação de descontinuidades no filme do polímero, como por exemplo a formação de bolhas de ar, que podem comprometer a capacidade mecânica de adesão e/ou coesão do adesivo. Para além disso, um solvente que evapore demasiado rapidamente corre ainda o risco de aumentar demasiado a viscosidade do polímero, o que também não é vantajoso, devido à diminuição da penetração do adesivo no substrato poroso. Por outro lado, um solvente que demore a evaporar, conduz a tempos de secagem maiores e existe um maior risco de resíduos no adesivo e substrato (Chapman & Mason, 2003).

De acordo com Koob (Koob, 1986), a acetona provou ser dos solventes mais adequados para o *PB*<sup>®</sup>-72, por evaporar de forma rápida o suficiente a uma aplicação eficaz e de ser, entre a gama de solventes comumente utilizados, aquele que é menos prejudicial e tóxico, quer para o substrato, quer para o operador (Koob, 1986).



**Figura 4.1.2-** Estrutura química do *PB*<sup>®</sup>-72. Monómero de MA e de EMA da direita para a esquerda respetivamente. (Baglioni, *et al.*, 2014).

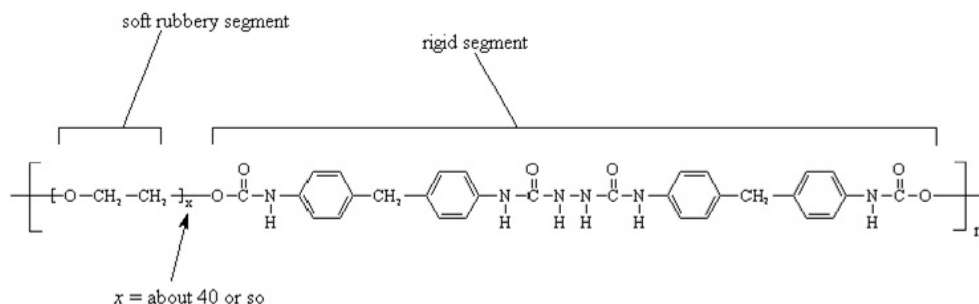
Alguns autores (Kinloch, 1987) referem ainda, que em solução a concentração destes polímeros não deverá exceder 30% no caso de solventes orgânicos, pelo que na escolha da concentração de *PB*<sup>®</sup>-72 em acetona para este estudo, foi esta a percentagem utilizada, até por ser a que melhor se adequa ao caso do vitral (Jägers *et al*, 2010).

## 4.2 Adesivos de cura UV - o caso da *Bohle*<sup>®</sup> MV 760 e *Vitralit*<sup>®</sup> 7561

Como já referido anteriormente, de acordo com os fabricantes, sabe-se que o adesivo de cura UV- *Bohle*<sup>®</sup> MV 760, consiste num polímero acrílico de poliuretano e a *Vitralit*<sup>®</sup> 7561, num polímero igualmente acrílico, embora não se saiba à partida de que natureza.

Desta forma, irá ser abordada a componente química dos poliuretanos, numa tentativa de se perceber *a posteriori*, as propriedades físicas e químicas desta classe de acrílicos, bem como os mecanismos de degradação que irão ser estudados ao longo do presente trabalho.

Os poliuretanos (PU) são dos polímeros mais difíceis de preservar, encontrando-se disponíveis no mercado numa ampla gama de formulações para as diversas aplicações. Apresentam ligações de uretano que se formam através de uma polimerização de crescimento gradual. Estruturalmente, consistem em dois componentes- a componente rígida, composta por diisocianatos aromáticos ou alifáticos, com um grupo isocianato ( $-N=C=O$ ); e a componente flexível de baixo peso molecular, composta geralmente por polióis (álcoois polifuncionais) de poliéster (PU-PES) ou de poliéter (PU-PET), que contêm um grupo álcool ( $-OH$ ) (Comyn, 1997; Haddon & Smith, 1991; Kinloch, 1987; Sá, 2011). Um exemplo de uma estrutura para um poliuretano, encontra-se ilustrada abaixo na figura 4.2.1.



**Figura 4.2.1-** Estrutura geral de um poliuretano à base de poliéter (PU-PET) (Sá, 2011).

Num adesivo de um único componente, como é o caso da *Bohle*<sup>®</sup> MV 760, normalmente existem monómeros ou pré-polímeros lineares de baixo peso molecular que contêm o grupo isocianato nas terminações da cadeia. No caso de substratos que superficialmente contenham grupos hidroxilo, estes podem reagir com o isocianato, formando ligações covalentes entre o adesivo e o substrato (Comyn, 1997).

A maioria dos acrilatos à base de uretano necessitam, no entanto, de outros aditivos por forma a diminuírem a sua elevada viscosidade. Esta classe de acrílicos oferece, regra geral, uma elevada reatividade, dureza, resistência química e uma boa capacidade de adesão (Haddon & Smith, 1991).



A estabilidade do uretano depende no entanto, da natureza química dos seus componentes, nomeadamente do diisocianato e do poliól utilizados, sendo que os mecanismos de degradação mais comuns neste tipo de polímeros consistem em fenómenos de oxidação e de hidrólise, (Kinloch, 1987; Sá, 2011).

De acordo com diversas fontes, os PU formados a partir de diisocianatos alifáticos e poliésteres tendem a ser mais resistentes aos fenómenos de foto-oxidação do que os poliuretanos à base de diisocianatos aromáticos e polióis de poliéter, como referido por Sá (Oertel, 1985). Para além disso, nos primeiros, à base de poliésteres, predominam fenómenos de hidrólise e libertação de ácidos voláteis, ao passo que nos PU de poliéteres normalmente ocorrem fenómenos de oxidação (Oertel, 1985).

Geralmente, os grupos funcionais afetados pela degradação são sobretudo os grupos uretano, éster, éter, amidas, ureia e o biureto, e manifestam-se através de fenómenos de cisão e reticulação das cadeias, acompanhados por descoloração da rede polimérica, e em caso extremo, o colapso estrutural do polímero (Kinloch, 1987; Sá, 2011).

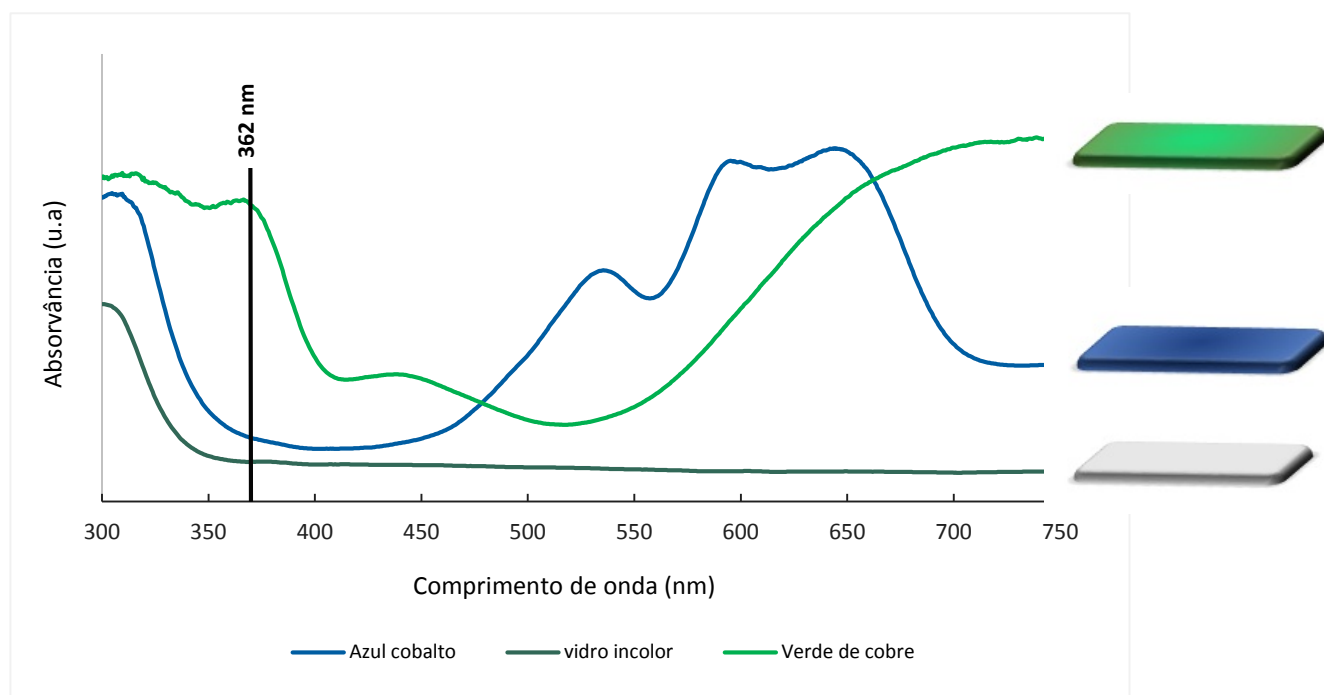
Visualmente, o amarelecimento constitui a consequência mais comum da exposição dos polímeros à radiação, seja a médio ou a longo prazo, e afeta no caso dos PU, sobretudo os que são constituídos por diisocianatos aromáticos (Sá, 2011).

No caso da *Vitralit*<sup>®</sup>7561, em que apenas se tem a informação comercial de que é uma resina de cura UV de base acrilato, foi testada a solubilidade de um filme a fim de verificar se o polímero tinha comportamento termoplástico ou termoendurecível. Verificou-se que o polímero era insolúvel, pelo que deverá ser constituído por um diacrilato que polimerizou por via radicalar. A existência de mais do que uma dupla ligação (C=C) no monómero terá conduzido à ocorrência da formação de ligações cruzadas entre as cadeias lineares, a partir da reação com a insaturação que ficou disponível quando a outra promoveu o crescimento das mesmas. O tipo de foto-degradação sofrida por este tipo de resina será a referida na literatura para polímeros acrílicos, sobretudo cisão de cadeia (Melo *et al*, 1999).

## 5. Os vidros selecionados

Os vidros escolhidos para este estudo, são vidros comerciais *LambertsGlas*<sup>®</sup>, fabricados com o propósito de serem utilizados em restauro de vidro e de vitral. Embora não tenha sido caracterizada a sua composição química, sabe-se que tendo origem no mesmo fabricante, terão uma produção e composição semelhantes.

Como um dos objetivos do trabalho passa por avaliar a eficácia dos adesivos de cura UV, não só em obras tradicionais em vidro incolor, como também em vidros de vitrais, que normalmente são coloridos, foram escolhidos assim para este estudo, vidros com colorações distintas: vidro azul de cobalto e vidro verde de cobre. Estes vidros foram escolhidos propositadamente por possuírem bandas de absorção UV em diferentes regiões do espectro, uma vez que desta forma é possível analisar o efeito da cor na cura dos adesivos por uma fonte de radiação ultravioleta com determinado comprimento de onda. A fonte utilizada neste estudo emite radiação a 362 nm. Pela observação dos espectros de absorção UV-Vis dos vidros escolhidos, ilustrados no gráfico da figura 5.1, é possível verificar que o vidro azul de cobalto, tal como o vidro incolor, não absorvem radiação UV nesta região espectral. Por oposição, o vidro verde de cobre absorve uma grande quantidade de UV no comprimento de onda emitido pela fonte.



**Figura 5.1-** Espectros de absorvância UV-Vis para o vidro azul de cobalto, vidro incolor e vidro verde de cobre. A marca a 362 nm representa o  $\lambda$  da fonte.

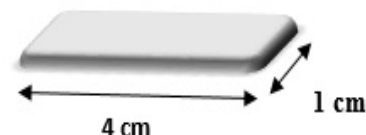
Tal facto poderá resultar num desafio à cura dos adesivos *Bohle*® *MV760* e *Vitralit*® *7561*, uma vez que o vidro ao absorver uma parte da radiação emitida pela fonte, poderá fazer com que esta não atinja a totalidade do polímero, o que pode originar uma cura incompleta ou mais demorada, ou até mesmo afetar as propriedades do polímero, caso este cure.

## 6. Procedimento Experimental

Esta fase consiste na preparação das amostras de vidro incolor e colorido coladas com cada um dos adesivos em estudo para posterior realização dos testes mecânicos de tração, bem como na dos filmes de adesivo sobre vidro incolor, para a realização posterior dos testes de colorimetria, espectroscopia de UV-Vis e testes químicos de  $\mu$ -FTIR.

### 6.1 Preparação das amostras de vidro

Numa etapa inicial, foi efetuado o corte de placas de vidro comercial incolor, vidro verde de cobre e vidro azul de cobalto, com as dimensões representadas na figura 6.1.1, sendo cada amostra posteriormente gravada com uma referência consoante o ensaio e adesivo para o qual se destina<sup>2</sup>.



**Figura 6.1.1-** Dimensões de cada amostra em cm

### 6.2 Preparação dos filmes e amostras coladas com cada adesivo

Para as colagens e elaboração dos filmes sobre vidro com os adesivos tradicionalmente utilizados em restauro, foi necessário, antes de mais, proceder à preparação prévia das soluções de *Hxtal*<sup>®</sup> *NYL-1* e de *PB*<sup>®</sup>-72. No caso da primeira, foram seguidas as instruções do fabricante, enquanto no caso da segunda, foi realizada uma solução a 30% de *PB*<sup>®</sup>-72 em acetona<sup>3</sup>.

Para a realização dos filmes, na qual apenas foi utilizado o vidro incolor, foi necessário a aplicação de pequenas gotas de solução sobre a superfície, de modo a que após repouso, a solução aplicada dispersasse e formasse um filme homogêneo e com semelhante espessura em toda a sua área.

No caso concreto dos adesivos de cura UV, como se tratam de adesivos acrílicos e não epoxídicos, sofrendo uma inibição na sua cura por parte do oxigénio presente na atmosfera, houve a necessidade de colocar uma barreira entre o adesivo e o oxigénio- uma fina folha de *Melinex*<sup>®</sup> serviu para o efeito.

Para as colagens foram então utilizados os três tipos de vidro- o vidro incolor e os vidros coloridos. Após fraturá-los sensivelmente ao meio, de forma a criar uma fratura o mais real e irregular possível, foi efetuada a respetiva limpeza da linha de fratura e posterior aplicação de adesivo e montagem e alinhamento de fragmentos.

No caso das amostras em vidro preparadas com a *Hxtal*<sup>®</sup> *NYL-1*, o tempo de espera para a sua cura estar completa foi de 7 dias; exatamente o mesmo tempo de espera para a total evaporação do solvente no caso das amostras preparadas com o *PB*<sup>®</sup>-72.

Para as amostras preparadas com os adesivos de cura UV- *Bohle*<sup>®</sup> *MV 760* e *Vitralit*<sup>®</sup> *7561*, o procedimento foi bastante semelhante, com exceção de neste caso não ter sido necessária a preparação

<sup>2</sup> Ver explicação do esquema de amostras no anexo V.

<sup>3</sup> Ver modo o modo de preparação das soluções de *Hxtal* *NYL*<sup>®</sup>-1 e de *PB*<sup>®</sup>-72 no anexo V.

prévia de soluções. A aplicação destes adesivos foi realizada diretamente sobre o substrato, após o qual se fez incidir a fonte de radiação UV de  $\lambda=362$  nm (UV-A) a uma distância mínima. Para a *Bohle*® *MV 760* foi efetuada uma pré-cura de 1 minuto, após a qual se removeram os excessos de adesivo, finalizando-se com uma posterior incidência de mais 5 minutos para a cura ficar completa. No caso da *Vitralit*® *7561*, a pré-cura durou cerca de 15 segundos, após a qual se removeram igualmente os excessos de adesivo. Posteriormente fez-se incidir a radiação UV durante mais 1 minuto para completar o processo de reticulação. Todos estes procedimentos foram realizados cumprindo rigorosamente as instruções dos fabricantes.

Para os filmes, não foi realizada pré-cura por não se considerar necessário. Assim, os filmes foram irradiados interruptamente com os tempos de cura máximos utilizados nas amostras coladas.

As amostras foram posteriormente separadas de acordo com os ensaios<sup>4</sup> para os quais se destinavam, sendo realizados os exames e análises de 500 em 500 horas, de forma a acompanhar o progresso de degradação dos adesivos.

---

<sup>4</sup> Ver condições de ensaio e de análises no Anexo V.

## 7. Resultados

Neste capítulo abordar-se-ão os resultados obtidos durante o presente trabalho de investigação e a respetiva discussão. Os resultados obtidos para as amostras expostas aos ensaios de envelhecimento e exposição à HR elevada serão comparados com os resultados obtidos com as amostras de referência, nos testes de  $\mu$ -FTIR, colorimetria, espectroscopia de absorção de UV-Vis e testes mecânicos de tração.

O objetivo é avaliar o efeito do envelhecimento por foto-degradação e a influência da HR elevada no comportamento (capacidade de coesão e adesão ao substrato<sup>5</sup>) a curto e a médio prazo de cada adesivo. Em paralelo, os adesivos serão ainda comparados entre si, de forma a avaliar o seu grau de estabilidade e entender se os adesivos de cura UV estudados serão mais vantajosos a este nível, em relação à *Hxtal*<sup>®</sup> *NYL-1* e ao *PB*<sup>®</sup>-72.

### 7.1 Alterações moleculares

A espectroscopia de infravermelho consiste numa técnica analítica que detém particular interesse na caracterização dos materiais em obras de arte, pelo que é de extrema importância na conservação e restauro. Com esta técnica é possível determinar os grupos funcionais presentes na estrutura química, uma vez que a radiação infravermelha interage com a matéria, provocando vibrações e rotações nos átomos do material. Desta forma, consoante os grupos funcionais presentes, diferentes modos de vibração são ativos e diferentes bandas surgem no espectro, permitindo a identificação desses mesmos grupos. É possível ainda, acompanhar a degradação por envelhecimento natural e artificial, possibilitando a caracterização do estado de preservação do material. Os espectros de infravermelho e tabelas correspondentes, obtidos após envelhecimento acelerado por irradiação ou exposição à HR elevada encontram-se no anexo VI.

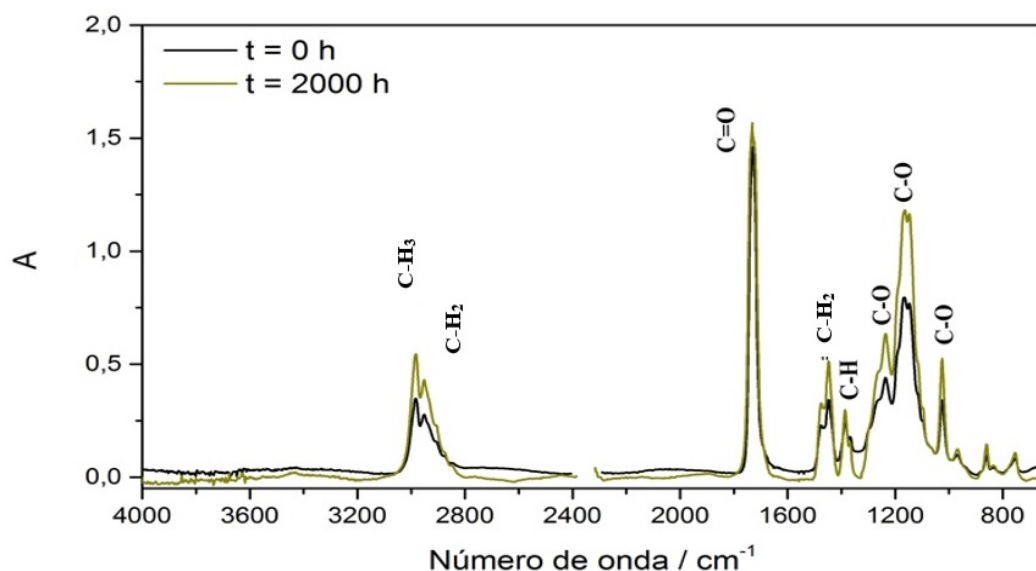
Analisando os espectros resultantes desta técnica para cada adesivo, foi possível observar que, à semelhança do que ocorreu nos restantes exames, as principais alterações ocorreram nas amostras envelhecidas em solarbox e isso deve-se essencialmente à interação da radiação ultravioleta com as moléculas. Essa interação promove a ocorrência de reticulações e/ou quebra de ligações nas estruturas, que por seu turno podem conduzir, nos espectros, ao desaparecimento de determinados picos, ao aparecimento de outros, a desvios e/ou alargamento de bandas, e até mesmo a alterações nas intensidades relativas. Tudo isto são sinais indicativos de degradação/alteração do material, o que nos dá informação acerca da sua estabilidade.

O único adesivo a não sofrer aparentemente qualquer tipo de alteração com o envelhecimento acelerado foi o *PB*<sup>®</sup>-72. Uma comparação entre os seus espectros às 0 horas e após as 2000 horas em solarbox, ilustrados na figura 7.1.1, permite confirmar esta afirmação. As principais frequências observadas, que correspondem às vibrações dos grupos funcionais característicos para este adesivo (ver figura VI.1 e tabela VI.1, em anexo), mantêm-se inalteradas ao longo do tempo, existindo apenas

<sup>5</sup> Ver como se efetua a adesão do adesivo ao substrato vítreo, no anexo IV.

pequeníssimas variações nas intensidades relativas, que não são significativas. O mesmo se verificou para o ensaio de exposição à HR elevada. Pelo espectro às 2000 horas do *PB*<sup>®</sup>-72 não foram registadas alterações (ver figura VI.5 e tabela VI.5, em anexo).

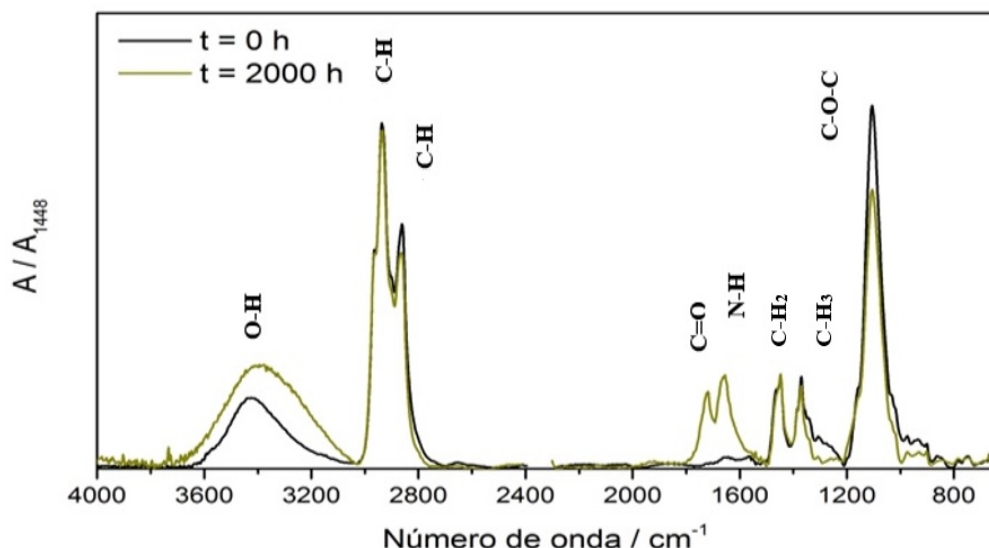
Estes resultados são consistentes com a literatura (Bracci & Melo, 2003), e sugerem que este polímero é estável e adequado ao restauro de diversos materiais.



**Figura 7.1.1-** Espectros de infravermelho obtidos para o *PB*<sup>®</sup>-72 em solarbox: comparação entre as 0 horas e as 2000 horas.

Relativamente à *Hxtal*<sup>®</sup> *NYL-I*, as principais alterações foram observadas nas amostras irradiadas, com o aparecimento às 1000 horas de dois picos distintos a  $1718\text{ cm}^{-1}$  e a  $1655\text{ cm}^{-1}$ , cuja intensidade aumenta progressivamente até às 2000 horas, como é possível de se observar pelos espectros da figura 7.1.2 e na tabela VI.2, presente no anexo VI. De acordo com a literatura (Mailhot & Gardette, 2005; Zhang *et al*, 2003), o pico a  $1718\text{ cm}^{-1}$  corresponde a uma distensão do grupo funcional carbonilo ( $\text{C=O}$ ), que pode ser proveniente da formação de compostos de formatos de fenilo, enquanto o pico a  $1660\text{ cm}^{-1}$  corresponde à flexão da ligação N-H da amina primária (Coates, 2000; Coutinho, 2008), estando associada ainda à formação de cetonas conjugadas ou de quinonas ou semi-quinonas (Mailhot & Gardette, 2005; Zhang *et al*, 2003). A ausência da banda correspondente ao anel epoxídico sugere a sua abertura, o que levaria a reações das quais se libertariam compostos como aldeídos e álcoois, o que pode explicar o aumento e alargamento da banda na frequência a  $3394\text{ cm}^{-1}$ , correspondente à distensão O-H. Estas reações são bastante rápidas, ocorrendo cerca de 24 horas após irradiação. Tal situação pode explicar o facto de não ser possível observar a banda do anel no pico característico logo às 500 horas, e ainda menos às 2000 horas (Zhang *et al*, 2003). Estas alterações podem ser observadas abaixo na figura 7.1.2.

No entanto, nas amostras sujeitas ao ensaio da humidade, não se verificou o aparecimento de novas bandas, como nas amostras envelhecidas por irradiação, pelo que aparentemente a HR não se encontra a produzir efeito na estrutura deste adesivo.



**Figura 7.1.2-** Espectros de infravermelho obtidos para a *Hxtal® NYL-1* em solarbox: comparação entre as 0 horas e as 2000 horas.

No que diz respeito aos adesivos de cura UV estudados, a *Vitralit® 7561*, é o adesivo que sofre alterações mais significativas nos seus espectros ao longo do tempo de envelhecimento por irradiação em solarbox, comparativamente com as 0 horas (ver figura 7.1.3). Não se sabendo a natureza deste acrílico, bem como a sua estrutura química, apenas poderemos fazer suposições com base na literatura. Dependentemente da natureza dos grupos substituintes no monómero estrutural, o polímero será mais ou menos estável. Sabe-se no entanto, que a presença de um grupo metilo ou de um hidrogénio na posição  $\alpha$ , bem como a natureza do éster, irão afetar fortemente a estabilidade do polímero (Bracci & Melo, 2003).

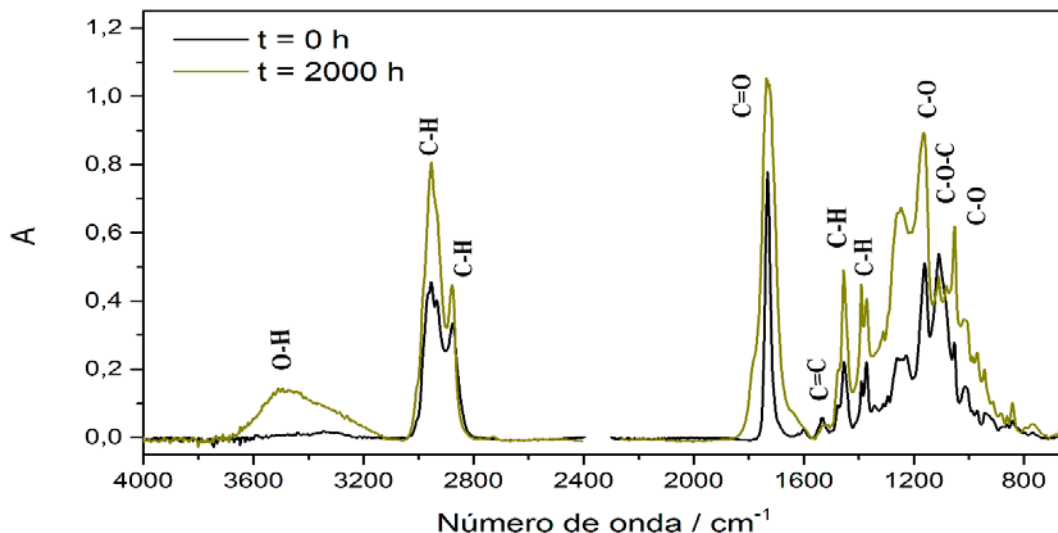
Às 1000 horas, uma banda a  $3473\text{ cm}^{-1}$ , correspondente a uma distensão O-H, começa a surgir e aumenta de intensidade até às 2000 horas. O aparecimento desta banda poderá estar relacionado com a formação de hidroperóxidos (Bracci & Melo, 2003). Para além disso, verifica-se igualmente um alargamento da banda do carbonilo a  $1732\text{ cm}^{-1}$ , bem como um aumento da sua intensidade relativa, o que parece revelar um mecanismo de degradação comum aos acrílicos, como pode ser confirmado pela literatura (Bracci & Melo, 2003).

Observa-se ainda, uma diminuição progressiva do pico a  $2933\text{ cm}^{-1}$ , correspondente à distensão de C-H; acabando aparentemente por desaparecer às 2000 horas (ver figura 7.3.1). No entanto, a maior parte das alterações ocorrem na região do *fingerprint* do polímero, compreendida entre  $1500\text{-}500\text{ cm}^{-1}$  (Derrick *et al*, 1999). É possível observar o desaparecimento do pico a  $1601\text{ cm}^{-1}$ , de fraca intensidade, existente às 0 horas e que corresponde à ligação C=C (Coates, 2000). Este desaparecimento ocorre logo às 1000 horas de permanência na solarbox. Observa-se também o desaparecimento de um pico a  $1533\text{ cm}^{-1}$ , às 2000 horas, o que parece sugerir um mecanismo de quebra de ligações, originando cisão de cadeias.



Adicionalmente, o pico correspondente à distensão C-O-C (éter) a  $1109\text{ cm}^{-1}$  (Coates, 2000) diminui de intensidade, provavelmente devido à interação entre o polímero acrílico e a radiação UV a que este é sujeito na solarbox.

A figura 7.1.3 ilustra estas alterações após 2000 horas de envelhecimento.



**Figura 7.1.3-** Espectros de infravermelho obtidos para a *Vitralit® 7561* em solarbox: comparação entre as 0 horas e as 2000 horas.

Contudo, à semelhança dos restantes adesivos, os ensaios de HR elevada não parecem surtir efeito na *Vitralit® 7561*, uma vez que não são observáveis alterações visíveis através desta técnica analítica (ver anexo VI). Tanto a nível das frequências associadas às suas vibrações características como a nível das intensidades relativas, o espectro às 0 horas é exatamente igual ao espectro após envelhecimento de 2000 horas em solarbox, pelo que pode concluir-se que de facto este adesivo é bastante resistente e estável à humidade relativa elevada, ao contrário do que acontece com o envelhecimento por irradiação.

No caso da *Bohle® MV 760*- um acrilato com uretano- verifica-se pela análise do espectro da amostra não envelhecida por irradiação, que a componente de uretano, resultante normalmente da reação de um diisocianato com um poliál de poliéter ou poliéster, no caso desta resina, provavelmente é originária de um isocianato alifático, dada a inexistência da banda a  $1600\text{ cm}^{-1}$ , correspondente à ligação C=C aromática.

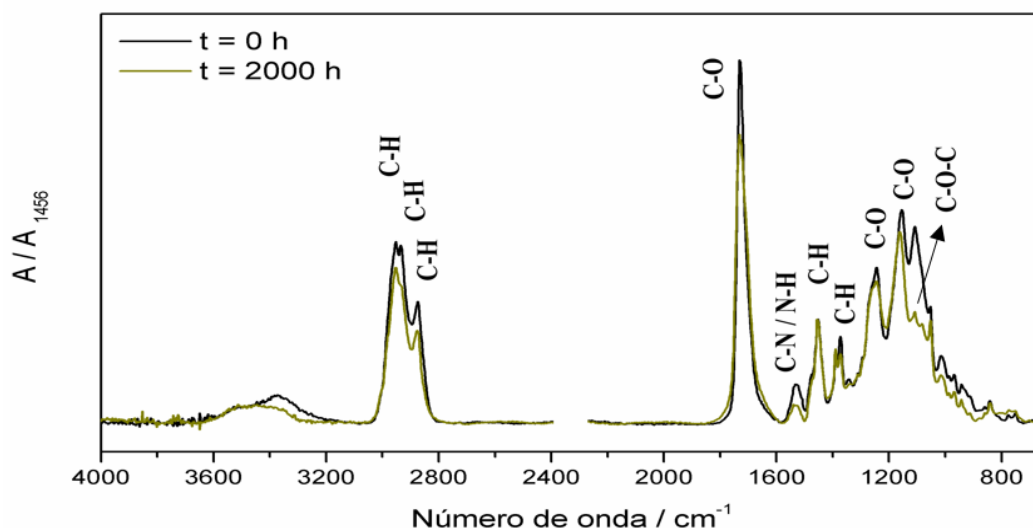
Para além das bandas das vibrações das ligações comuns a ambas as componentes- acrílica e de uretano-, tais como C=O, C-H, C-H<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, observa-se no espectro ilustrado na figura 7.1.4, a existência das ligações características do grupo uretano (distensão C-N e flexão N-H). Estas bandas surgem quase sobrepostas, sendo ainda visível a banda característica do éter (C-O-C) a cerca de  $1100\text{ cm}^{-1}$  (Coates, 2000).

Comparando o espectro inicial com o correspondente às 2000 horas de foto-degradação, verificam-se alterações a nível molecular, traduzidas pela diminuição da intensidade das bandas relativas correspondentes às ligações C-H ( $2700 - 3000\text{ cm}^{-1}$ , pouco acentuada) e aos grupos carbonilo ( $\cong 1700$

$\text{cm}^{-1}$ , ligeira), éter ( $\cong 1700 \text{ cm}^{-1}$ ) e uretano ( $\cong 1500 \text{ cm}^{-1}$ ), tendo a intensidade das duas últimas sido reduzida a cerca de um terço do valor inicial.

As alterações referidas fazem supor que ocorreu cisão das cadeias poliméricas sobretudo na zona das ligações de uretano, as quais deverão ter estabelecido as ligações cruzadas. Portanto pode-se supor que ocorreu cisão parcial da reticulação, dado a intensidade das diferentes ligações C-H não apresentarem uma redução acentuada, o que leva a supor que o esqueleto da componente acrílica não sofre alterações significativas. De acordo com a análise descrita o esqueleto das cadeias deverá ter sido mantido e a reticulação parcialmente destruída.

O facto da *Bohle*® MV 760 ser referida pelos fabricantes como sendo bastante resistente ao amarelecimento está de acordo com o verificado no espectro de infravermelho obtido às 2000 horas, dado que não se verifica o aparecimento da banda C=C originada pela formação de duplas ligações C=C conjugadas provenientes de compostos cromóforos.



**Figura 7.1.4-** Espectros de infravermelho obtidos para a *Bohle*® MV 760 em solarbox: comparação entre as 0 horas e as 2000 horas.

No ensaio de exposição à HR elevada, não são observáveis alterações significativas no espectro da *Bohle*® MV 760, verificando-se apenas uma diminuição da intensidade de algumas bandas (ver anexo VI).

## 7.2 Alterações na cor- colorimetria

A cor de cada um dos adesivos foi medida antes da exposição das amostras de filmes ao envelhecimento acelerado por irradiação e à HR elevada, e após essa exposição, periodicamente, de 500 em 500 horas, por forma a avaliar o grau de alteração da cor dos adesivos nestas condições.

De forma a complementar os resultados obtidos com as medições das coordenadas colorimétricas, foram igualmente realizados testes de espectroscopia de absorção de UV-Vis no mesmo período de horas.

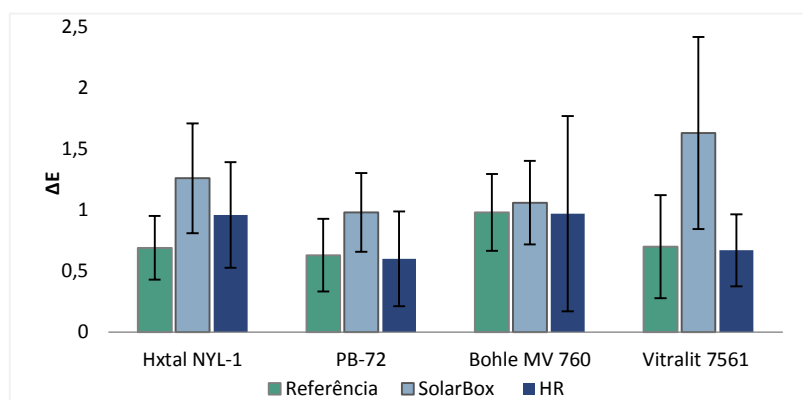
Os valores das coordenadas de cor - CIELAB ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) - relatados neste estudo, constituem médias calculadas com base nas medições de três pontos, efetuadas sempre na mesma zona das amostras- sensivelmente ao centro dos filmes. Cada média foi arredondada a duas casas decimais para facilitar a leitura, possuindo um desvio-padrão associado.

É importante referir que para a avaliação da variação de cor sofrida por um material é necessário o cálculo e análise do  $\Delta E$ , que expressa a variação total dos parâmetros de cor em relação ao padrão, que neste estudo serão as amostras de referência. O  $\Delta E$  foi calculado de acordo com o sistema CIE76.

Teoricamente, uma variação de cor de 0,5 nos parâmetros  $L^*$ ,  $a^*$  ou  $b^*$  e uma variação total ( $\Delta E$ ) igual ou superior a 1, poderá ser perceptível ao observador, sob condições ideais de visualização e quando dois materiais são colocados lado a lado para comparação (Twitchett, 2007).

A coordenada  $L^*$  mede a luminosidade da cor, ou seja a quantidade de luz transmitida que atravessa a amostra e que é refletida pelo fundo branco colocado por baixo da mesma durante o teste (Coutinho, 2008). A coordenada  $b^*$  é referente às cores amarela e azul e a coordenada  $a^*$ , às cores vermelha e verde (Coutinho, 2008). Para o presente estudo será dado particular destaque aos valores de  $\Delta E$  e aos valores da variação da coordenada  $b^*$  ( $\Delta b^*$ ), pois é através desta coordenada que podemos avaliar o grau de amarelecimento dos adesivos, sendo que quanto mais positivo for este valor mais amarelecido se encontra o polímero.

Os resultados obtidos com os testes de colorimetria para os dois ensaios realizados e amostras de referência encontram-se representados abaixo, na figura 7.2.1, sob a forma de um gráfico de barras. O presente gráfico expressa a variação total de cor ( $\Delta E$ ) calculada para cada adesivo e ensaio.



**Figura 7.2.1-** Gráfico de barras referente aos resultados calculados para as variações de cor sofridas por cada adesivo, nas condições de foto-envelhecimento acelerado, HR elevada e amostras de referência.

Pela sua análise (e ainda pela observação das tabelas presentes no anexo VII), é possível observar que a maior variação de cor sofrida pelas amostras ocorrem em todos os adesivos com o envelhecimento acelerado por foto-oxidação em solarbox, como aliás seria de esperar. No entanto, existe um adesivo em particular que sofre uma maior variação de cor do que os restantes, nestas condições- a *Vitralit*<sup>®</sup> 7561, que apresenta uma variação do valor medido  $\Delta E = 0,93$ , comparativamente com a respetiva referência. Este valor expressa uma pequena alteração na cor original do adesivo, contudo ainda assim, como é um valor inferior a 1, não é bastante perceptível, apenas sob determinadas condições, como por exemplo colocando a amostra envelhecida lado a lado com a amostra de referência (Darwish, 2013; Twitchett, 2007).

Estes resultados são consistentes com os espectros de infravermelho, que mostram diversas alterações às 2000 horas. Para além disso, o filme de *Vitralit*<sup>®</sup> 7561 quando colocado lado a lado com os restantes adesivos, foi aquele no qual, um ligeiro amarelecimento foi possível de ser observado, particularmente nos seus rebordos, uma vez que nesta zona o filme ficou com uma espessura ligeiramente maior.

O amarelecimento pode ser explicado pela formação de compostos cromóforos, uma vez que a interação da radiação UV na solarbox, interage de forma a promover as reticulações, durante as quais se podem formar espécies com duplas ligações conjugadas e que são sempre coradas (Melo *et al*, 1999). Por outro lado, em condições de HR elevada, não se verificou praticamente nenhuma alteração na cor, comparando com a amostra de referência. Este resultado é igualmente compatível com o espectro de infravermelho nestas condições às 2000 horas, onde não se observou alteração. Desta forma, este adesivo é efetivamente bastante resistente e estável a valores de HR elevada, como é referido pelo fabricante, contudo não é tao estável ao foto-envelhecimento.

Por oposição, o adesivo *Bohle*<sup>®</sup> MV 760 foi o que menos sofreu alteração de cor, quer após foto-envelhecimento quer após exposição à HR elevada, comparando com as suas amostras de referência e com os restantes adesivos. Desta forma, é possível afirmar que este adesivo é de facto resistente ao amarelecimento, como aliás é referido pelo fabricante, uma vez que a variação de cor sofrida após envelhecimento artificial é mínima. Tal é explicado pela ausência de ligações duplas conjugadas, como já foi referido. Ainda assim, os valores  $\Delta b^*$  (ver tabelas no anexo VII) ao longo do tempo expressam uma certa tendência para o amarelecimento (Darwish, 2013).

Quanto às condições de HR elevada, a variação de cor experimentada por este adesivo é muito próxima à variação sofrida em condições de foto-envelhecimento e comparativamente com a variação de cor sofrida pelas amostras de referência, o que sugere que este adesivo é igualmente muito resistente a valores elevados de HR, o que também é consistente com os espectros de infravermelho, cujas principais alterações refletem-se em pequenos desvios e ligeiras mudanças de intensidade em alguns picos.

A seguir à *Vitralit*<sup>®</sup> 7561, o adesivo que sofreu maior variação de cor em solarbox foi a *Hxtal*<sup>®</sup> NYL-1, com uma variação de cor no valor de 0,53 em relação à referência, o qual sendo inferior a 1,

retrata uma ligeira alteração que não é visível a olho nu (Darwish, 2013). Analisando ainda o valor de  $\Delta b^*$  sofrido em solarbox, é possível verificar um aumento do amarelecimento gradual cuja intensidade diminui no entanto, às 2000 horas. Este amarelecimento pode ser mais uma vez explicado pelo aumento da reticulação sofrida pelo polímero, o que é igualmente suportado pelos resultados dos testes mecânicos para o vidro incolor, como se irá verificar mais à frente neste trabalho. A diminuição na intensidade do amarelecimento às 2000 horas sugere que poderá ter ocorrido uma mudança no mecanismo de degradação. Uma possibilidade poderá ter sido a ocorrência de um fenómeno de cisão de cadeias, que resulta numa estrutura molecular mais aberta (Coutinho, 2008). Para além disso, pela análise dos espectros de infravermelho para a *Hxtal® NYL-1* foi possível verificar, como já foi referido, o surgimento gradual de duas bandas que sugerem a formação de compostos que contribuiram para este amarelecimento. Contudo, a variação de cor para este adesivo em HR elevada foi menor. Ainda assim, este foi o adesivo que variou mais nestas condições comparativamente com os restantes adesivos expostos à HR, com um valor de  $\Delta E=0,27$ . Este valor expressa uma variação de cor mínima, não perceptível ao observador.

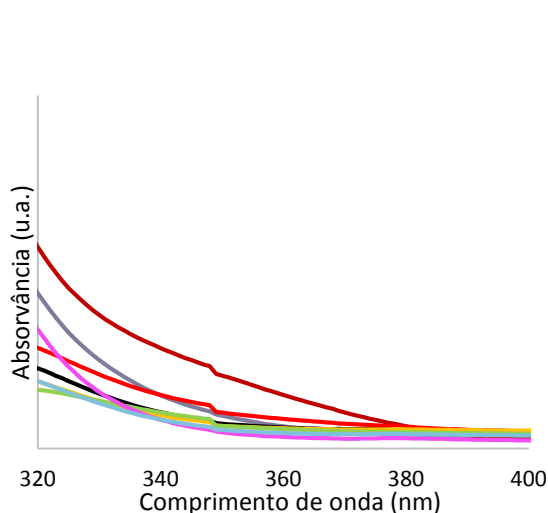
Por fim, relativamente ao *PB®-72*, este registou alguma alteração de cor após foto-envelhecimento, contudo essa alteração não é perceptível ao olho humano, uma vez que  $\Delta E < 1$ . Com a HR elevada, essa variação ainda é menor, quase inexistente, analogamente às amostras de referência.

Na realidade, comparando os valores obtidos para o envelhecimento em solar box e exposição à HR elevada, com o  $\Delta E$  das amostras de referência para este adesivo, as variações são tão ínfimas, que a variação de cor é demasiado pequena não sendo perceptível a olho nu, e não esquecendo a margem de erro associada a todos estes valores calculados. Teoricamente, este é dos polímeros mais estáveis a longo prazo, facto que é suportado não só por diversas fontes (Koob, 1986), como também pelos espectros de infravermelho obtidos neste estudo.

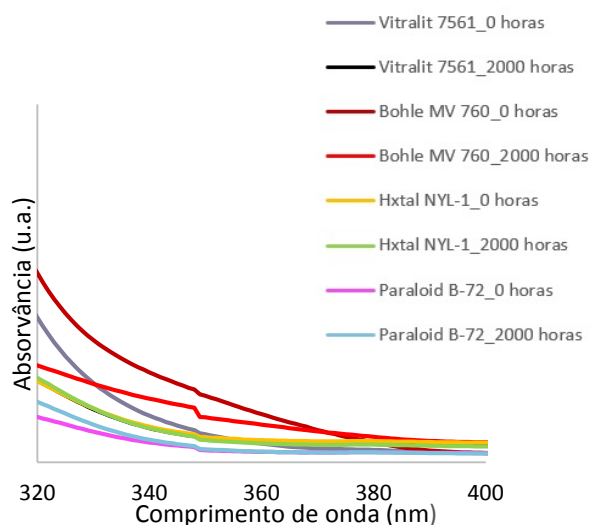
### 7.3 Alterações na cor- espectroscopia de absorção de Ultravioleta- Visível

Apesar dos espectros de absorção de UV-Vis terem sido adquiridos na região espectral situada entre 200 e 800 nm, correspondente às regiões do ultravioleta e do visível, para a discussão de resultados é de salientar a região espectral que vai do azul ao violeta e que corresponde sensivelmente aos comprimentos de onda de 320-400 nm, uma vez que o aparecimento de uma banda nesta região é indicativo de amarelecimento no material (Coutinho, 2008).

Pela observação dos espectros das amostras referentes à solarbox e HR elevada, ilustrados abaixo nas figuras 7.3.1 e 7.3.2 respetivamente, é possível afirmar que os resultados obtidos são concordantes com os resultados da colorimetria.



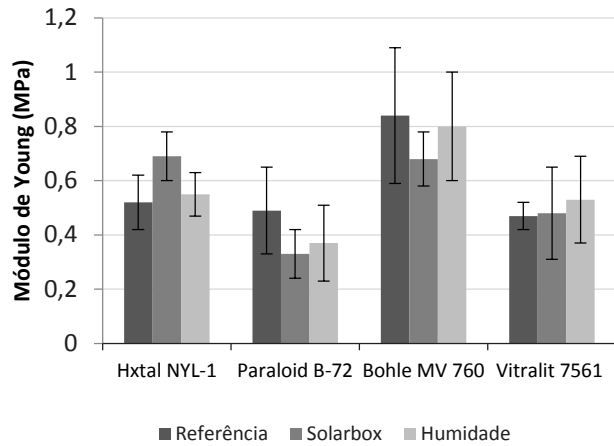
**Figura 7.3.1-** Espectros de absorção de UV-Vis para os adesivos em solarbox. Comparação entre os resultados obtidos antes do ensaio e os resultados após 2000 horas.



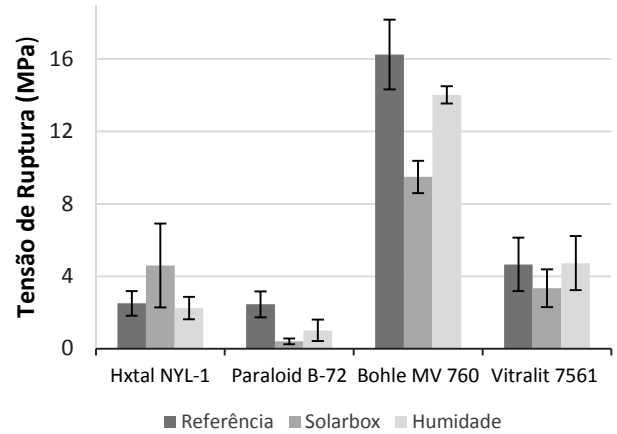
**Figura 7.3.2-** Espectros de absorção de UV-Vis para os adesivos em HR elevada. Comparação entre os resultados obtidos antes do ensaio e os resultados após 2000 horas.

### 7.4 Alterações físicas

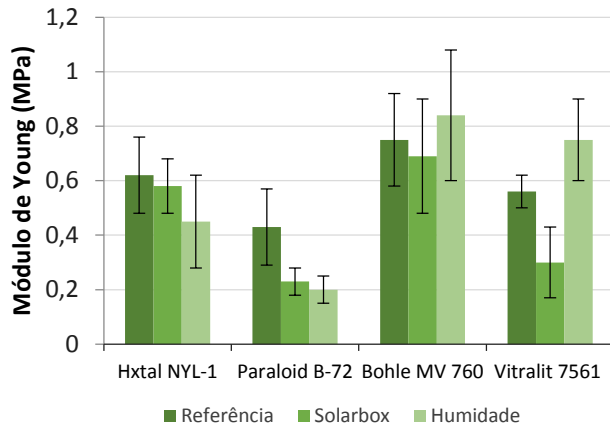
A análise dos resultados obtidos nos testes mecânicos de tração, que representam o comportamento físico dos adesivos, será efetuada a partir do módulo de Young (E) calculado e da tensão de rutura ( $\sigma_r$ ) para cada adesivo e condições de ensaio. Assim, de modo a interpretar o comportamento mecânico dos adesivos, após as 2000 horas de foto-envelhecimento e degradação por exposição prolongada à HR elevada, os resultados obtidos nestas condições irão ser comparados com os correspondentes para as amostras de referência ( $t=0$  horas), que foram mantidas num local sem acesso à luz, por forma a minimizar o mais possível a degradação. Os resultados encontram-se a seguir representados na forma de gráficos de barras nas figuras 7.4.1 a 7.4.6 e nas tabelas presentes no anexo VIII.



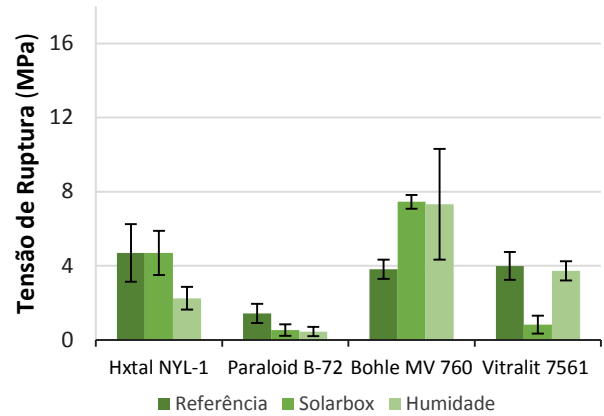
**Figura 7.4.1-** Módulo de Young de cada adesivo para cada ensaio em vidro incolor.



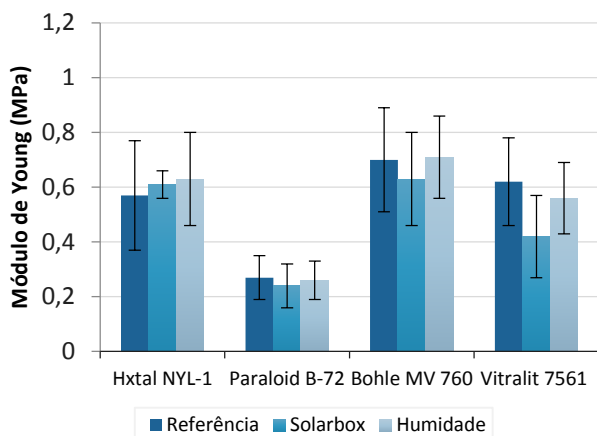
**Figura 7.4.2-** Tensão de ruptura de cada adesivo para cada ensaio em vidro incolor



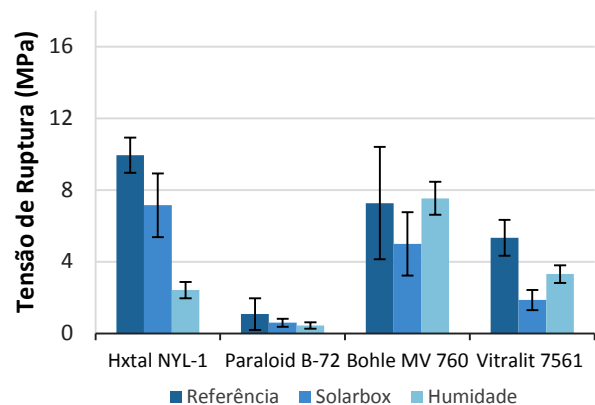
**Figura 7.4.3-** Módulo de Young de cada adesivo para cada ensaio em vidro verde de cobre



**Figura 7.4.4-** Tensão de ruptura de cada adesivo para cada ensaio em vidro verde de cobre



**Figura 7.4.5-** Módulo de Young de cada adesivo para cada ensaio em vidro azul de cobalto



**Figura 7.4.6-** Tensão de ruptura de cada adesivo para cada ensaio em vidro azul de cobalto

No que diz respeito à tensão de rutura calculada para comparação entre o comportamento dos quatro tipos de adesivos e para os três exemplares de vidros (incolor, verde de cobre e azul de cobalto), nos dois tipos de ensaio testados (envelhecimento em solarbox e exposição à HR elevada) e nas amostras de referência, este parâmetro físico seguiu quase sempre a mesma tendência do módulo de Young, como seria de esperar. Assim, por comparação com a amostra de referência, a tensão necessária à separação dos dois fragmentos colados foi, na maior parte dos casos, superior ou inferior ao valor de referência, quando o valor calculado para o módulo de Young apresentava essa variação, significando que o adesivo se tinha tornado mais ou menos rígido ao fim das 2000 horas dos ensaios.

Apesar de para todas as situações se dever ter sempre em atenção as barras de erro associadas aos valores obtidos, a análise dos resultados será realizada considerando os valores médios das grandezas. Esta opção deveu-se ao facto dos desvios-padrão em alguns casos serem elevados, sobretudo para o módulo de Young (situação normal, dado que é um valor obtido por cálculo a partir de uma opção que condiciona o traçado prévio de uma reta), enquanto a tensão de rutura é um valor de leitura direta (ver anexo VIII).

Começará por ser analisado o comportamento dos três adesivos termoendurecíveis, dado terem em comum a reticulação existente entre as cadeias poliméricas. No caso do adesivo *Hxtal*<sup>®</sup> *NYL-1* é possível observar (Figuras 7.4.1 e 7.4.2 e tabelas no anexo VIII) que após 2000 horas em solarbox, o módulo de Young sofre um aumento para o vidro incolor e azul de cobalto, sendo mais acentuado para o primeiro, ao passo que no vidro verde de cobre ocorre uma diminuição mínima. Esta resposta do material ao teste mecânico pode ser explicada devido à possibilidade de um aumento da reticulação das cadeias que o polímero sofre aquando do envelhecimento acelerado, desencadeado pela interação com a luz, como referido na literatura (Coutinho, 2008). Tal facto torna o adesivo mais rígido e resistente e consequentemente menos elástico, o que conduz a uma rutura após uma força maior (Horie, 1987; Mcneill, 1992). Contudo, nos vidros coloridos, os valores de módulo de Young sofrem apenas uma ligeira variação, diminuindo no vidro verde de cobre e aumentando no vidro azul de cobalto. Esta situação poderá ser justificada pelo facto de durante a interação do polímero com a radiação UV em solarbox, os catiões metálicos de  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  agirem como seus protetores, impedindo a continuação da reticulação da resina epoxídica.

Em relação ao efeito da humidade na capacidade de adesão da *Hxtal*<sup>®</sup> *NYL-1*, este é desprezável para o vidro incolor, dado que o valor do módulo de Young se mantém quase constante comparativamente à amostra de referência. Por outro lado, nos vidros verde de cobre, a presença dos catiões de  $\text{Cu}^{2+}$  poderão estar a catalisar a hidrólise do adesivo, devido à diminuição do módulo de Young. Por oposição, no vidro azul de cobalto, ao contrário do que seria de esperar, ocorre um ligeiro aumento deste parâmetro físico.

Analisando o comportamento das resinas de cura UV, de entre os quatro adesivos em estudo, a *Bohle*<sup>®</sup> *MV 760* trata-se daquele que para todas as situações testadas apresenta maior valor de E. Desta forma, este será à partida, o adesivo mais rígido com maior resistência mecânica, e que deverá apresentar



tensões de rutura superiores, independentemente da coloração do vidro, o que de facto se verifica pelos gráficos das figuras 7.4.1, 7.4.3 e 7.4.5 e tabelas presentes no anexo VIII.

Ainda para esta resina, a sua caracterização física está de acordo com as alterações ocorridas a nível molecular, tendo em conta que pela análise dos espectros de infravermelho, se sugere que ocorreu sobretudo alguma quebra da reticulação do polímero e não cisão do esqueleto das cadeias, como já foi referido. Esta hipótese permite entender a razão pela qual para os três tipos de vidro, o módulo de Young não difere significativamente em relação à referência, no ensaio relativo ao efeito da humidade e apresentando uma pequena diminuição no ensaio de foto-envelhecimento, mais acentuada para o vidro incolor.

Ao contrário do que se observou com a *Hxtal*<sup>®</sup> *NYL-1* nas condições de foto-envelhecimento, a *Vitralit*<sup>®</sup> 7561 apresenta, regra geral, uma diminuição do módulo de Young, bem como da tensão de rutura, com exceção do vidro incolor, cujo módulo de Young regista um ligeiríssimo aumento, praticamente desprezável. Na foto-degradação dos adesivos de cura UV em solarbox, pode ter ocorrido um mecanismo de degradação diferente do que se verificou no caso da *Hxtal*<sup>®</sup> *NYL-1*, o que neste caso dada a diferente natureza química dos adesivos poderia ser expectável. Ao invés de um aumento na reticulação, poderão ter ocorrido mecanismos de degradação que desencadearam uma cisão das cadeias, causando um aumento da sua dispersão de tamanhos, que se tornaram menores, conduzindo a uma perda de coesão do polímero. Desta forma explica-se a diminuição do módulo de Young, e portanto uma diminuição na rigidez do polímero, para os vidros coloridos sobretudo o verde, o que os leva a quebrar sob menor tensão. O vidro incolor mantém aproximadamente constante o valor de E, diminuindo um pouco a tensão de rutura (o erro associado à determinação de E foi elevado, o que pode justificar esta variação não expectável). Nos ensaios de HR, a *Vitralit*<sup>®</sup> 7561 sofre uma pequena diminuição dos valores do módulo de Young e da tensão de rutura para o vidro azul, enquanto em vidro verde e incolor, estes parâmetros aumentam para E comparativamente com as amostras de referência, mas apenas de forma significativa para o vidro verde.

O *PB*<sup>®</sup>-72, comparativamente, é o adesivo que apresenta um módulo de Young mais baixo, para todos os vidros e condições testadas (ver figuras 7.4.1, 7.4.3 e 7.4.5). Este polímero acrílico é um termoplástico, formado por cadeias lineares, não possuindo quaisquer ligações cruzadas entre elas, o que lhe confere uma resistência mecânica muito inferior à dos outros adesivos em estudo, que são termoendurecíveis e cuja estrutura em rede os torna muito mais rígidos e resistentes. A sustentar este facto, temos os valores muito reduzidos da tensão de rutura obtidos para este polímero, com qualquer um dos vidros testados (ver figuras 7.4.2, 7.4.4 e 7.4.6). Para os vidros incolor e verde de cobre, o ensaio de foto-degradação conduziu a uma diminuição significativa do módulo de Young o que aponta para que o polímero tenha sofrido uma degradação por cisão de cadeias, que o tornou mais flexível. Esta situação está em perfeito acordo com o referido na literatura (Melo *et al*, 1999). Já para o vidro azul, não foi verificado qualquer efeito significativo de degradação promovida pela exposição a radiação UV, nem à humidade elevada, tendo-se mantido aproximadamente constante o valor de E. Este facto poderá

dever-se à interação do polímero e da radiação UV com o catião  $\text{Co}^{2+}$ , que possivelmente inibiu a formação de radicais no adesivo acrílico, atuando como protetor, como já referido.

O valor da tensão de rutura observado é muito baixo, sendo expectável que fosse muito inferior ao dos reticulados. No entanto, pode ter havido outro fator que contribuiu para estes valores serem tão reduzidos. Este polímero endurece para se tornar adesivo, após evaporação do solvente da solução na qual ele é preparado. Os filmes formados nas amostras para o teste, apresentavam algumas bolhas de ar no interior da linha de fratura, que constituem pontos de fraca coesão, não sendo o filme completamente homogéneo. Aquando da sua preparação, a quantidade de polímero aplicada poderia ter sido insuficiente ou até mesmo a concentração de polímero em solução pode não ter sido a mais indicada. Por outro lado, se as condições de evaporação do solvente tivessem sido diferentes (de modo a que este evaporasse mais lentamente), a formação de bolhas poderia ser reduzida ou inexistente e o filme mais coeso, aumentando a adesão ao vidro.

Quanto à exposição à HR, estes parâmetros também diminuem. Contudo no caso dos vidros verdes essa diminuição aparenta ser ligeiramente mais acentuada do que o que acontece no caso do vidro azul de cobalto e do vidro incolor. Tal pode ser justificado, pela possibilidade dos iões de  $\text{Cu}^{2+}$  poderem estar a catalisar a reação de degradação por hidrólise, aumentando fortemente a cisão das cadeias poliméricas, o que origina um enfraquecimento da coesão. Por outro lado, as reações de hidrólise levam igualmente à quebra das pontes de oxigénio entre o substrato vítreo e o polímero, o que resulta numa perda de adesão deste ao vidro (Hernández, 2011). A ocorrência de interações repulsivas entre o adesivo acrílico, mais apolar, os iões metálicos de cobre, responsáveis pela cor do vidro verde, e as moléculas de água, ambos polares, poderá igualmente contribuir para esta diminuição. Estes fenómenos poderão levar a uma redução da adesão do polímero ao substrato.

É extremamente interessante comparar agora o comportamento do vidro incolor para as resinas *PB*<sup>®</sup>-72, um polímero acrílico não reticulado, com uma resina acrílica quase equivalente a nível estrutural, mas reticulada, a *Vitralit*<sup>®</sup> 7561. Na ausência dos óxidos metálicos de cobre e de cobalto, que dão cor aos vidros verde e azul, respetivamente, o comportamento global do vidro incolor é semelhante e quase equivalente para as amostras de referência e para os testes de foto-degradação e comportamento à possível hidrólise. Esta análise permite concluir que relativamente ao ensaio de referência, não seria de esperar a quase igualdade do módulo de Young dos dois adesivos, dado que o adesivo reticulado deveria ser mais resistente e promover uma melhor adesão ao vidro, tal como a *Bohle*<sup>®</sup> MV 760. Tal situação poderá dever-se ao facto da estrutura reticulada do acrílico ser demasiado rígida para promover a mobilidade do material, necessária à adesão dos dois fragmentos, dado ele próprio ser demasiado coeso. Esta hipótese poderia ser confirmada realizando a cura da *Vitralit*<sup>®</sup> 7561, após a aplicação, durante um tempo ligeiramente inferior ao testado, de forma a conseguir obter um menor grau de reticulação e voltar a repetir, nas mesmas condições testadas, ambos os ensaios de envelhecimento acelerado.

Conclui-se que o adesivo *Bohle*<sup>®</sup> *MV 760*, um polímero acrílico de cura UV e com ligações de uretano, é o que melhor promove a adesão dos vidros “modelo”, habitualmente aplicados em vitral, incolor, verde de cobre e azul de cobalto, sendo necessárias tensões mais elevadas, do que o verificado para os outros adesivos, para que dois fragmentos se separem.

No entanto, é de salientar que o módulo de Young do vidro incolor intacto é  $0,55 \pm 0,12$  MPa e com este adesivo o valor determinado para o vidro de referência foi  $3,15 \pm 1,57$ . Esta diferença de valores da rigidez dos materiais poderá provocar no vidro tensões internas na rede vítrea que podem conduzir à sua posterior fratura noutras zonas próximas, o que não é aconselhável em conservação e restauro.

## 8. Conclusões

O campo da investigação e o estudo dos materiais para restauro possui enorme destaque nas ciências da conservação, constituindo uma área importantíssima para a conservação e restauro de obras de arte, pois só desta forma se descobre quais são os materiais mais adequados para o património, e se amplia o leque de opções, no dia-a-dia do conservador-restaurador.

No caso concreto de substratos vítreos, como são as obras em vidro e de vitrais, é particularmente importante o estudo de adesivos, sendo que a escolha dos mesmos para uma intervenção, jamais deverá ser negligenciada, sob risco de poder afetar a obra de forma prejudicial, caso este não seja o mais apropriado. Na verdade, existe uma vasta panóplia de adesivos com diversas finalidades e aplicações. Contudo até ao momento não existia nenhum estudo deste género sobre adesivos de cura UV para o restauro de vidro. Desta forma, e face às vantagens destes adesivos, aqui comprovadas, o presente trabalho debruçou-se no estudo de dois adesivos desta natureza, com o objetivo de avaliar as suas propriedades e estabilidade a curto e médio prazo, em obras de vidro e vitrais, através de envelhecimento artificial acelerado em solarbox e exposição a valores de humidade relativa elevados, comparando os resultados, com adesivos tradicionalmente utilizados, como o *PB<sup>®</sup>-72* e a *Hxtal<sup>®</sup> NYL-1*. Os resultados obtidos comprovaram a já conhecida eficácia destes últimos, mas também foram alcançados resultados interessantes com os adesivos de cura UV.

Pelos testes de  $\mu$ -FTIR foi possível averiguar as alterações sofridas a nível molecular, pelos adesivos nas diferentes condições de ensaio e identificar os grupos funcionais presentes, que foram consistentes com as estruturas dos polímeros, bem como acompanhar a sua degradação, e consequentemente alterações na sua cor e comportamento mecânico, verificando-se também a importância e a complementaridade destes métodos de exame e análise.

Através dos resultados obtidos com os testes de FTIR, colorimetria e espectroscopia de UV-vis, concluiu-se assim, que o *PB<sup>®</sup>-72* continua a ser o adesivo mais estável à foto-degradação e exposição à HR elevada, tendo sido o adesivo, que a seguir à *Bohle<sup>®</sup> MV760*, menos sofreu alterações de cor. Os testes mecânicos de tração mostraram que este adesivo apresenta o menor módulo de Young, comparativamente com os restantes adesivos, uma vez que se trata de um polímero termoplástico e por este motivo não apresenta uma rede reticulada. Para além disso, apesar de não ser evidente pelos espectros de infravermelho obtidos para as amostras irradiadas em solarbox, que este tenha sofrido alterações significativas na sua estrutura, pode-se especular, pela diminuição de intensidades de alguns picos, que este polímero possa ter sofrido um mecanismo de cisão de cadeias, o que é suportado pelos ensaios mecânicos de tração.

A realização de testes complementares poderiam confirmar esta afirmação. Ainda assim, este adesivo continua a ser eficaz e estável, aliado ao facto de ser bastante reversível e portanto adequado ao restauro de vidro e de vitral, por não haver risco de se criarem tensões no substrato.

Por outro lado, a *Vitralit<sup>®</sup> 7561* foi dos adesivos que sofreu alterações mais pronunciadas nos espectros de infravermelho, o que resultou numa maior variação da cor, nas amostras envelhecidas

artificialmente, embora visualmente o amarelecimento não tenha sido tão evidente. Ainda assim, a *Vitralit*® 7561 apresentou um comportamento mecânico adequado, descolando na maior parte das vezes pela fratura, sem quebrar o substrato.

Para a *Hxtal*® *NYL-1*, os espectros de infravermelho das amostras irradiadas, e à luz dos resultados de colorimetria, espectroscopia de UV-Vis e testes mecânicos, sugerem que terá ocorrido uma continuação na reticulação do polímero até certa medida, simultaneamente com formação de compostos contendo provavelmente ligações conjugadas, tendo em conta algumas variações na cor. Os testes mecânicos parecem comprovar este facto, uma vez que nos vidros incolores e azuis de cobalto, o módulo de Young aumentou, o que demonstra um incremento na rigidez do polímero.

Quanto ao adesivo *Bohle*® *MV 760*, os espectros obtidos ao longo do tempo para as amostras envelhecidas por foto-oxidação sugerem que tenha ocorrido quebra das ligações correspondentes ao grupo uretano, responsável pela reticulação do polímero. A diminuição menos acentuada das bandas referentes ao esqueleto da cadeia permite sugerir que não tenha ocorrido cisão significativa ao nível das cadeias moleculares, mas sim nas ligações entre elas, que estabelecem a rede polimérica. Tal justifica o facto de não existir alteração muito significativa do módulo de Young, uma vez que o polímero continua rígido e bastante coeso, sendo na realidade o adesivo que apresenta maior resistência física, mesmo após envelhecimento por irradiação e por exposição à HR elevada. Contudo, verificou-se que para a maior parte dos ensaios mecânicos com este adesivo, o vidro não quebrou/descolou pela linha de fratura, mas sim noutras zonas. Se por um lado pode ser vantajoso ter um adesivo com este nível de adesão e um módulo de Young superior ao do vidro, por outro, pode revelar-se um problema na conservação e restauro, quanto à questão da reversibilidade e pela possibilidade de conduzir a tensões não favoráveis nos substratos com redes vítreas mecanicamente mais frágeis.

Observou-se ainda que a cor dos vidros também exerce influência durante a degradação do polímero por envelhecimento através da ação da radiação UV, uma vez que a presença de catiões metálicos, nomeadamente de  $\text{Cu}^{2+}$ , responsáveis por conferir a cor verde ao vidro, podem funcionar como inibidores na formação dos radicais que promovem a continuação da degradação (reticulação ou cisão). Desta forma, no caso de vidros coloridos que absorvam no comprimento de onda da radiação UV emitida, estes funcionam como uma espécie de proteção do adesivo, uma vez que a quantidade de radiação que o atinge é menor, comparativamente com os vidros incolores.

Relativamente ao efeito da exposição à HR elevada, verificou-se que esta não teve influência significativa na degradação dos polímeros dos quatro adesivos a nível da alteração da sua cor, pelo menos a curto prazo, sendo estes portanto apropriados ao restauro de vitrais de exterior, pelo menos no que diz respeito a este fator. Este facto encontra-se em conformidade com o que é referido pelos fabricantes destes adesivos, que dizem que estes são resistentes à humidade.

No entanto, com os ensaios mecânicos de tração foi possível observar em algumas situações, como já foi referido, alterações no comportamento físico dos adesivos estudados.

Por exemplo, no caso dos vidros verdes de cobre, pelos resultados obtidos com os testes mecânicos de tração, os cátions de cobre aparentam ter catalisado as reações de hidrólise das cadeias. Contudo, para resultados mais assertivos sobre a influência da humidade, um estudo deste género mas com maiores tempos de exposição deverão ser efetuados.

Futuramente, novos trabalhos poderão igualmente ser desenvolvidos seguindo esta linha de investigação, na tentativa de se encontrar melhores adesivos de cura UV para serem aplicados a obras de vidro, abordando ainda, a questão da reversibilidade destes materiais, tanto acrílicos como epoxídicos. Seria igualmente interessante efetuar um estudo de envelhecimento natural, por forma a estabelecer uma comparação entre este e o envelhecimento artificial acelerado, para entender se os mecanismos de degradação serão ou não semelhantes. Outras cores de vidro que absorvam em diferentes regiões do UV poderão também ser testadas, uma vez que no presente trabalho não se verificou que a cura dos adesivos tenha sido afetada.

Nos vitrais, como em grande parte dos casos, as colagens de fraturas têm de ser efetuadas por capilaridade. Assim, estudos que tenham em perspetiva a viscosidade destes adesivos, podem igualmente ser levados a cabo, uma vez que estes devem fluir sem dificuldade para o interior da linha de fratura, pelo que não deverão apresentar uma viscosidade muito elevada. Contudo, não deverão igualmente, possuir uma viscosidade muito baixa, sob risco do adesivo fluir demasiado, não se fixando na fratura. Também deverão ser levadas em consideração, as camadas pictóricas que possam existir, uma vez que os adesivos não deverão interferir com elas.

## Bibliografia

- Allen, N. S. (1996). Photoinitiators for UV and visible curing of coatings: mechanisms and properties. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 101-107.
- Augerson, C. C., & Messinger, J. M. (1993). Controlling the refractive index of epoxy adhesives with acceptable yellowing after aging. *Journal of American Institute for Conservation*, 311-314.
- Baglioni, P., Baglioni, M., Raudino, M., Berti, D., Keiderling, U., Bords, R., & Holmberg, K. (2014). Nanostructured fluids from degradable nonionic surfactants for the cleaning of works of art from polymer contaminants. *Soft Matter*, 6798-6809.
- Bamsal, N. P., & Doremus, R. H. (1986). *Handbook of Glass Properties*. Orlando: Academic Press Inc.
- Bracci, S., & Melo, M. J. (2003). Correlating natural ageing and Xenon irradiation of Paraloid® B72 applied on stone. *Polymer Degradation and Stability*, 533-541.
- Chapman, S., & Mason, D. (2003). Literature Review: The use of Paraloid® B-72 as a surface consolidant for stained glass. *Journal of the American Institute for Conservation*, 381-392.
- Coates, J. (2000). Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. In J. Coates, *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (pp. 10815-10837). Chichester: John Wiley & Sons Ltd.
- Comyn, J. (1997). *Adhesion Science*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry.
- Conservation Unit Museums and Galleries Commission. (1987). *The Science For Conservators Series- Adhesives and Coatings* (Vol. 3). London: Routledge.
- Coutinho, I. R. (2008). *Resinas epóxicas- estudos d envelhecimento acelerado e sua aplicação em Conservação e Restauro de viro*. (Tese de Mestrado). Faculdade de Ciências e Tecnologia. Lisboa: Portugal.
- Cowie, J. M. (1991). *Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials*. ? : Chapman & Hall.
- Darwish, S. S. (2013). Evaluation of the effectiveness of some consolidants used for the treatment of the XIXth century egyptian cemetery wall painting. *International Journal of Conservation Science*, 413-422.
- Davidson, S. (1998). Reversible fills for transparent and translucent materials. *Journal of the American Institute for Conservation*, 35-47.
- Decker, C., Viet, T. N., Decker, D., & Weber-Koehl, E. (2001). UV-radiation curing of acrylate/epoxide systems. *Polymer*, 5531-5541.
- Derrick, M. R., Stulik, D., & Landry, J. L. (1999). *Infrared Spectroscopy in Conservation Science- Scientific Tools for Conservation*. Los Angeles: The Getty Conservation Institute.
- Down, J. (2001). Review of CCI research on epoxy resin adhesives for glass conservation. *Reviews in Conservation Number 2*, 39-46.
- Goss, B. (2002). Bonding glass and other substrates with UV curing adhesives. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 405-408.
- Haddon, M., & Smith, T. J. (1991). The chemistry and applications of UV-cured adhesives. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 183-186.



- Hernández, M. G. (2011). *Metodología para la aplicación de poliacrilatos UV en la unión de fragmentos y reposición de faltantes en la restauración de objetos de vidrio de sílice*. (Tese de Licenciatura). Escuela de conservación y restauración de occidente. Jalisco: México.
- Horie, C. V. (1987). *Materials for Conservation, Organic consolidantes, adhesives and coatings*. Butterworth & Co Publishers Ltd.
- Jägers, E., Römich, H., & Müller-Weinitsche, C. (2010). *Conservation: Materials and Methods*. Retrieved from Corpus Vitrearum Medii Aevi-Medieval Stained Glass on Great Britain: <http://www.cvma.ac.uk/conserv/conservation.html>
- Kinloch, A. J. (1987). *Adhesion and Adhesives- Science and Technology*. Nova Iorque: Chapman and Hall.
- Koob, S. P. (1986). The use of Paraloid® B-72 as an adhesive: its application for archaeological ceramics and other materials. *Studies in Conservation*, 7-14.
- Koob, S. P. (2006). *Conservation and Care of Glass Objects*. London: Archetype Publications Ltd.
- Mailhot, B., & Gardette, J.-L. (2005). Study of the degradation of an epoxy/amine resin. Part 1: Photo- and thermo-chemical mechanisms. *Macromolecular Chemistry and physics*, 575-584.
- Marotta, C. S. (n.d). *Advancements in Light Cure Adhesive Technology*. Retrieved from [http://henkelna.com/us/content\\_data/Advances\\_in\\_Light\\_Cure\\_Technology\\_for\\_Medical\\_Device\\_Assembly293057.pdf](http://henkelna.com/us/content_data/Advances_in_Light_Cure_Technology_for_Medical_Device_Assembly293057.pdf)
- Mcneill, I. (1992). "Fundamental Aspects of Polymer Degradation" in *Polymers Conservation*. (N. S. Allen, M. Edge, & C. V. Horie, Eds.) Londres: Royal Society of Chemistry.
- Melo, M. J., Bracci, S., Camaiti, M., Chiantore, O., & Piacenti, F. (1999). Photodegradation of acrylic resins used in the conservation of stone. *Polymer Degradation and Stability*, 23-30.
- Moon, J., Shul, Y., Han, H., Hong, S., Choi, Y. S., & Kim, H. (2005). A study on UV-curable adhesives for optical pick-up: I. Photo-initiator effects. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 301-312.
- Navarro, J. M. (2003). *El Vidrio*. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Sociedad Española de Cerámica y Vidrio.
- Oertel, G. (1985). *Polyurethane Handbook, chemistry, raw materials, processing, application, properties*. Munich: Hanser Publishers.
- Podany, J., Garland, K. M., Freeman, W. R., & Rogers, J. (2001). Paraloid® B-72 as a structural adhesive and as a barrier within structural adhesive bonds: evaluations of strength and reversibility. *Journal of the American Institute for Conservation*, 15-33.
- Sá, S. C. (2011). *Comportamento da Espuma de Poliuretano Flexível numa Escultura de Arte Contemporânea-Viúva Negra de João Vieira, 1981*. (Tese de Mestrado). Faculdade de Ciências e Tecnologia. Caparica: Portugal.
- Tsagkalias, I., Vouvoudi, E., & Sideridou, I. (2013). Kinetics Study of Curing by FT-IR and Dynamic Thermomechanical Analysis of the Glass-Conservation Epoxy Resin HXTAL®-NYL-1. *Macromolecular Symposia*, 123-128.



- Twitchett, K. M. (2007). The hyper realist sculpture of Ron Mueck: Implications of damage and deterioration for artistic meaning. *The Conservator*, 63-74.
- Vilarigues, M. G. (2008). *Estudo do efeito da adição de iões metálicos na corrosão de vidros potássicos*. (Tese de doutoramento). Faculdade de Ciências e Tecnologia. Lisboa.
- Young, R. J., & Lovell, P. (2002). *Introduction to Polymers* (second edition ed.). London: Stanley Thornes Ltd.
- Zhang, G., Pitt, W. G., Goates, S. R., & Owen, N. L. (2003). Studies on Oxidative Photodegradation of Epoxy Resins by IR-ATR Spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science*, 419-427.

# **Anexos**

## Anexo I

### Os requisitos de um adesivo apropriado ao restauro

Como já foi referido, existe uma série de requisitos que deverão ser levados em consideração na selecção de adesivos para a conservação e restauro, sendo de extrema importância reconhecer, que o adesivo seleccionado (Koob, 2006; Down, 2001; Tsagakalias *et al*, 2013):

- ✦ Não deverá danificar o objeto de vidro a restaurar, durante a sua aplicação; cura; e a longo prazo, durante o seu envelhecimento natural;
- ✦ Deverá proceder a uma eficaz união dos fragmentos, promovendo uma boa adesão dos mesmos;
- ✦ Deverá ser idealmente, reversível; isto é, a sua remoção deverá ser possível de efetuar caso seja necessário, sem mais uma vez, danificar o objeto durante essa mesma remoção;
- ✦ Deverá ser transparente (idealmente para vidros incolores);
- ✦ Não deverá emitir compostos voláteis que sejam prejudiciais, após envelhecimento ou cura, tanto para o próprio adesivo como para o substrato;
- ✦ Deverá ser estável, de acordo com os parâmetros das resinas de classe A; isto é, deverá manter-se inalterado -não amarelecer, sofrer retração ou fragilização, durante pelo menos 100 anos;
- ✦ O adesivo não deverá apresentar uma textura pegajosa à temperatura ambiente de forma a evitar atrair sujidades;
- ✦ Idealmente deverá ser de fácil utilização e aplicação, e com os quais se obtenham resultados satisfatórios, nomeadamente deverá promover uma eficaz adesão ao substrato sem alterar as propriedades deste, como a cor e resistência química ou à humidade, a longo prazo;
- ✦ No caso em concreto dos vitrais é igualmente importante que o adesivo, seja estável e resistente em condições de humidade relativa elevada, uma vez que se tratam de obras expostas geralmente ao meio ambiente e frequentemente sem qualquer controlo das condições ambientais, (sobretudo no caso de vitrais, cujo reverso está em contacto com o exterior). O adesivo não deverá também afetar a componente pictórica do vitral;
- ✦ Idealmente deveriam ser igualmente fáceis de aplicar e serem económicos.

No entanto, como é de esperar é impossível reunir todas estas condições num único adesivo pelo que cada caso deverá ser analisado em pormenor. Assim, a escolha do adesivo deverá ser um compromisso face às necessidades e prioridades da situação em causa.

Desta forma, as características mais relevantes na escolha dos adesivos para o presente estudo foram as seguintes:

- O **substrato**, para o qual o adesivo se adequa- colagem de vidro a vidro;
- O **índice de refração**- que deveria ser o mais semelhante possível ao índice de refração do vidro- aproximadamente  $n \approx 1,5$ , dependendo da sua natureza química;
- A **natureza química**, que deveria ser conhecida, uma vez que é fundamental para posteriormente se compreenderem os mecanismos de degradação.
- A **resistência** do adesivo, não só ao amarelecimento como também à humidade elevada, uma vez que um dos objetivos é verificar se estes adesivos se adequam a vitrais, sendo que estes se encontram frequentemente expostos a condições ambientais não controladas;
- A **viscosidade**, pois de acordo com esta propriedade, o adesivo pode ser mais adequado a colagens diretas dos fragmentos ou por capilaridade, ou serem mais adequados a preenchimento de lacunas (Goss, 2002). No caso do presente estudo, pretendia-se uma viscosidade não muito elevada por poder causar alguma espécie de problema na colagem por capilaridade, frequentemente utilizada na área dos vitrais, mas também não pretendíamos uma viscosidade muito baixa sob risco do adesivo não permanecer na linha de fratura e fluir em demasia.
- A **cor**, preferencialmente incolor e *clear glass*;
- Outras **propriedades mecânicas** que se considerassem ser relevantes. Por exemplo, possuir um elevado alongamento na rutura ou uma elevada flexibilidade, que permite ao adesivo suportar bem os diferentes coeficientes de expansão dos materiais sem perder a adesão.

## Ficha técnica da *Bohle*<sup>®</sup> MV 760

### MV 760

Technical Data



#### 1. Product Description

The new UV-Adhesive MV 760 is a thick-bodied (medium-viscosity) adhesive suitable for universal applications. It provides maximum strength as well as tension compensation and is therefore ideal for glass-to-metal and glass-to-glass bonding. It is unique in its optical clarity and durable resistance to yellowing. Especially worth mentioning is its high resistance to moisture. This adhesive is mainly used for glass constructions subject to high static force. Its high elongation at break compensates for the expansion of different bonding materials without loss of adhesion.

#### 2. Fields of application

- two-dimensional glass constructions
- objects subject to static and dynamic force
- compensates for expansions of different materials without loss of adhesion
- for the high stress of different materials
- joints with exposure to high humidity

#### 3. Suitable bonding materials

- Glass - Glass
- Glass - Metal
- Glass - Wood
- Toughened glass - Toughened glass
- Glass - Stone
- Glass - ABS/PVC

#### 4. Physical properties

Material basis	modified urethane acrylate
Colour	permanently colourless, optically clear
Refractive index	approx. 1.502
Density	approx. 1.0 g/cm <sup>3</sup>
Viscosity	approx. 1800 mPa*s
Consistency	medium viscosity
Bond line thickness	0.8 - 0.5 mm (recommended: as thin as possible)
Irradiation	UVA 315 - 400 nm
Hardness	approx. 70 Shore D
Elongation at break	50%
E-module	900 N/mm <sup>2</sup>
Shear strength	glass-glass approx. 25 N/mm <sup>2</sup> glass-metal approx. 25 N/mm <sup>2</sup>
Temperature range	-40°C to +120°C (short-term to 150°C)
Storage	cool, dry and dark (no UV exposure)
Shelf life	note expiration date on bottle

#### 5. Available packaging:

UV-Adhesive MV 760	1000 ml bottle	Art. No. MV 760 1K
UV-Adhesive MV 760	250 ml bottle	Art. No. MV 760 25
UV-Adhesive MV 760	100 ml bottle	Art. No. MV 760 10
UV-Adhesive MV 760	20 ml bottle	Art. No. MV 760 02

#### 6. Limitation of liability

Precautions see EU Safety Data Sheet.

The preceding information as well as any technical recommendation given in writing, verbally or based on tests are provided to the best of our knowledge. However, they are non-binding recommendations only and do not affect your responsibility to determine the correctness of given recommendations and suitability of the product for your particular purposes. The application, use or processing of our products as well as the production of products based on our technical recommendations are beyond our control and therefore fall exclusively in your area of responsibility. Sales of our products are effected according to our most updated General Sales and Delivery Conditions.

## Ficha técnica da *Vitralit® 7561*

### TECHNICAL DATASHEET

### Vitralit® 7561

Vitralit® 7561 is a UV curable, multi-substrate bonder that shows excellent peel strength. The cured product is optically clear, exceptionally flexible and demonstrates outstanding elongation.

Vitralit® 7561 is recommended for applications where a soft, durable, and moisture resistant bond is required.

Vitralit® 7561 contains no acids, no hazardous material or corrosive ingredients.

#### Shelf life:

Store in original, unopened containers for 6 months at max. 25°C

### Technical Data

Color	transparent
Resin	acrylat

### UNCURED PROPERTIES

Viscosity (Brookfield LVT/25°C) [mPa*s]	PE-Norm P001	550 to 850
Flash point [°C]	PE-Norm P050	> 95
Refractive Index [nD20]	PE-Norm P018	1.491

### Curing

UV(UV-A 40mW/cm² in 0,03mm): [sec.]	PE-Norm P002	15
Full Strength [hours]	PE-Norm P032	after 12
Depth of Cure [mm]	PE-Norm P033	3

### CURED PROPERTIES

Temperature Resistance [°C]	PE-Norm P030	-50 to 150
Hardness Shore D	PE-Norm P052	20 to 30
Shrinkage [Vol-%]	PE-Norm P031	2.9
Water Absorption [Gew-%]	PE-Norm P053	< 0,65
TG DSC [°C]	PE-Norm P009	> -40
Thermal Expansion [ppm/K]	PE-Norm P017	350

## Anexo II

### Algumas vantagens e desvantagens da Hxtal® NYL-1 e do PB®-72

No que diz respeito à utilização do adesivo *Hxtal*® NYL-1 em vidro, existem algumas vantagens de utilização mais evidentes, como por exemplo o seu índice de refração ser semelhante ao do vidro “comum” (vidro silicatado sódico ou potássico<sup>6</sup>) -1.515 a 1.545 (Augerson & Messinger, 1993), o que permite que a linha de colagem seja praticamente invisível, quando os fragmentos de vidro estão perfeitamente alinhados (Down, 2001; Tsagkalias *et al*, 2013). Trata-se ainda de um adesivo transparente- *clear glass*, sendo das resinas epoxídicas que menos amarelece a longo prazo por foto-oxidação (Coutinho, 2008; Down, 2001). É também conhecida por possuir uma taxa de retração linear mínima, o que é vantajoso para o substrato que está a ser colado, uma vez que este irá sofrer pouco ou praticamente nenhum stress mecânico, que poderia conduzir à formação de fissuras que fragilizariam a rede vítrea (Coutinho, 2008; Down, 2001).

À semelhança de outros adesivos epoxídicos, também a *Hxtal*® NYL-1 é bastante polar. Esta é uma característica importantíssima para a formação de ligações fortes entre o adesivo e o substrato em vidro (Hernández, 2011; Down, 2001). Ainda assim essas ligações não deverão ser excessivamente fortes por risco de dano a vidros com redes vítreas mais frágeis (Down, 2001).

Este adesivo é igualmente resistente à humidade relativa elevada e a uma ampla gama de solventes (Tsagkalias *et al*, 2013). Por outro lado, esta elevada resistência química constitui um problema a nível da reversibilidade do adesivo, uma vez que a sua remoção por meios químicos torna-se assim, bastante dificultada (Podany *et al*, 2001).

Possui ainda uma baixa viscosidade, o que é vantajoso para preenchimentos e para colagens de superfícies e juntas irregulares, com uma grande capacidade de adesão ao substrato e com um bom desempenho mecânico a uma gama de diferentes temperaturas (Coutinho, 2008; Tsagkalias *et al*, 2013).

No entanto, o seu tempo de cura total à temperatura ambiente pode revelar-se acrescido, podendo durar cerca de 1 semana, o que não é muito vantajoso num trabalho de conservação e restauro, onde por vezes outras etapas da intervenção estão dependentes de uma simples colagem, só podendo ser realizadas posteriormente a esta.

Quanto ao PB®-72, existe uma ampla utilização deste adesivo na conservação e restauro, não apenas como adesivo em vidro, mas também como consolidante e filme protetor em outras áreas- nomeadamente como consolidante de pintura em vitral (Chapman & Mason, 2003), que se deve em grande parte à sua estabilidade a longo prazo (Chapman & Mason, 2003; Jägers *et al*, 2010).

Na verdade, este polímero é dos materiais mais estáveis à disposição do conservador, não só à foto-oxidação, como também à hidrólise e a temperaturas moderadas (geralmente abaixo de 30-35°C,

---

<sup>6</sup> O índice de refração (*n*) para o vidro silicatado sódico e potássico varia entre 1,50 e 1,52, dependendo da concentração do óxido de sódio e do óxido de potássio, respetivamente (Bamsal & Doremus, 1986).

temperaturas a partir das quais o *PB*<sup>®</sup>-72 começa a sofrer um certo amolecimento (Baglioni *et al*, 2014)). Para além disso, além de ser fácil de utilizar e ser solúvel numa ampla gama de solventes podendo utilizar-se diferentes concentrações, o que possibilita adaptar este adesivo às mais diversas situações, é também vantajoso por se tratar de um polímero transparente com um índice de refração semelhante ao do vidro- 1.49, e com uma boa resistência mecânica e aderência a este substrato (Chapman & Mason, 2003; Koob, 1986).

Contudo, em condições extremas de HR e temperaturas elevadas, bem como em exposição a radiação UV, condições completamente diferentes das condições controladas num ambiente museológico, este polímero poderá revelar-se menos resistente, nomeadamente à humidade e com ligações mais fracas aos substratos vítreos. No entanto, este fenómeno pode variar de acordo com a forma e concentração a que o polímero é aplicado (Chapman & Mason, 2003).

## **Anexo III**

### **Explicação dos espectros de absorvância dos vidros**

A absorção ótica de um vidro resulta da interação entre este e a radiação incidente, pelo que alguns dos eletrões dos átomos constituintes do material sofrem transições eletrónicas ou processos de foto-ionização, que dão origem a desexcitações vibracionais ou rotacionais. Os vidros incolores, absorvem apenas acima dos ~ 300 nm ou abaixo dos ~ 2500 nm, devido ao seu carácter dielétrico (sem eletrões facilmente excitáveis), como é possível observar pelo espectro de absorção do vidro incolor. Contudo, quando existem elementos com eletrões excitáveis por comprimentos de onda dentro da gama do visível, como metais de transição, estes possuem coloração. Existem vários tipos de elementos responsáveis pela cor, sendo os mais comuns os iões de metais de transição que são introduzidos na matriz vítrea sob a forma de óxidos. No presente trabalho, a cor nos vidros deve-se de facto a estes catiões metálicos (Navarro, 2003).

Pela observação dos espectros de absorção de UV-Vis, é possível verificar que o vidro azul possui esta coloração devido à presença do ião cobalto  $\text{Co}^{2+}$ , pela existência de três bandas muito características neste tipo de vidros a, aproximadamente, 536 nm, 595 nm e a 640 nm.

Por outro lado, pela observação do espectro de absorção correspondente ao vidro verde é possível a verificar a existência de uma banda a aproximadamente 368 nm e acima dos 700 nm, o que é característico do vidro verde de cobre.



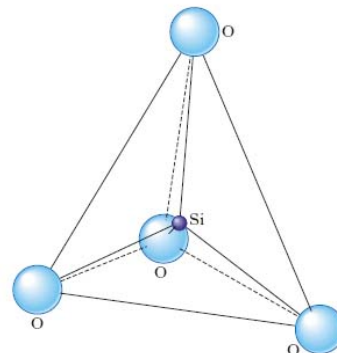
## Anexo IV

### A união de fragmentos: Interação entre o substrato vítreo e o polímero acrílico

Na compreensão dos mecanismos químicos envolvidos numa união de fragmentos em vidro, é de extrema importância ter em consideração a natureza, estrutura e propriedades químicas e físicas do substrato vítreo.

Um vidro é um material que pode ser definido como sendo um sólido amorfo e que apresenta uma região de comportamento de transformação vítrea.

Um vidro silicatado é constituído por unidades básicas de  $\text{SiO}_4$  - um tetraedro de sílica- cuja estrutura consiste num átomo central de silício (Si), ligado através de ligações covalentes polares a 4 átomos de oxigénio (O) dispostos nos vértices do tetraedro (Vilarigues, 2008), como representa a figura IV.1.

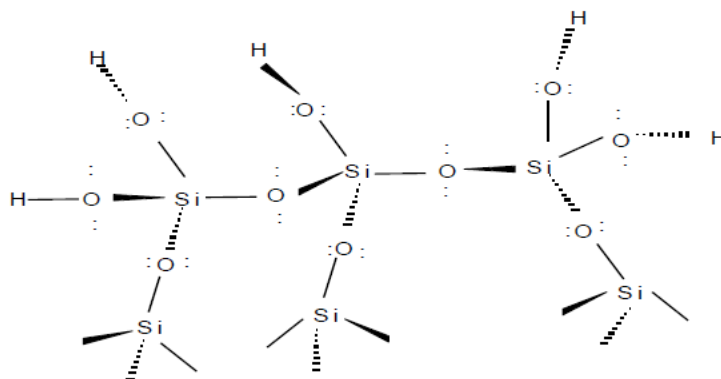


**Figura IV.1-** Estrutura química do  $\text{SiO}_4$

Na rede vítrea tridimensional, os tetraedros encontram-se interligados através dos vértices adjacentes, numa cadeia contínua, variando os ângulos de ligação dentro de um determinado intervalo, de acordo com um dos modelos mais utilizados- o modelo de Zachariasen (Vilarigues, 2008).

No entanto, na produção de vidro são também adicionados outros compostos como óxidos, por forma a conferir determinadas propriedades à rede vítrea. O oxigénio adicionado conduz então à transformação das ligações Si-O-Si em ligações Si-O<sup>-</sup> (Vilarigues, 2008).

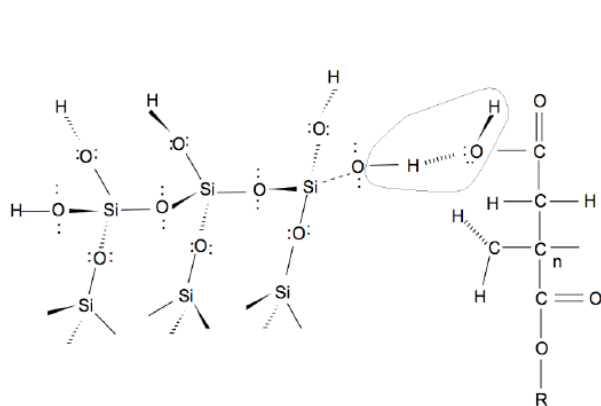
Desta forma irão existir átomos de oxigénio pertencentes apenas a um tetraedro e consequentemente, irão existir tetraedros com um vértice não ligado a outro átomo de silício (Vilarigues, 2008). Estes oxigénios não ligados ao silício ligam-se facilmente a outros catiões como por exemplo iões  $\text{H}^+$ , levando à formação de grupos hidroxilo (OH), à superfície do vidro. A figura IV.2 é ilustrativa deste fenómeno.



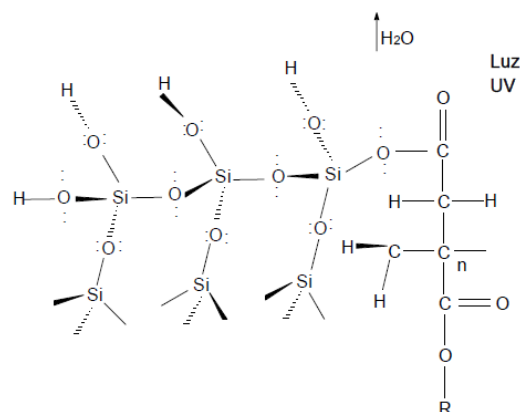
**Figura IV.2-** Estrutura química de um silicato (Hernández, 2011).

Assim, a união entre um fragmento em vidro e um polímero acrílico ocorre através da interação da sua estrutura de silicato rica em terminações OH e o grupo carbonilo ( $C=O$ ) do poliacrilato envolvido na adesão, mediante foto-irradiação por UV-A, como ilustra a figura IV.3.

Finalmente a adesão acontece mediante uma reação de condensação após a remoção de uma molécula de água, ocorrendo posteriormente a formação de pontes de oxigênio entre o oxigênio livre de um tetraedro de  $SiO_4$  da rede vítrea, com o carbono do carbonilo do poliacrilato, induzida pela radiação UV (Hernández, 2011), como se mostra na figura IV.4.

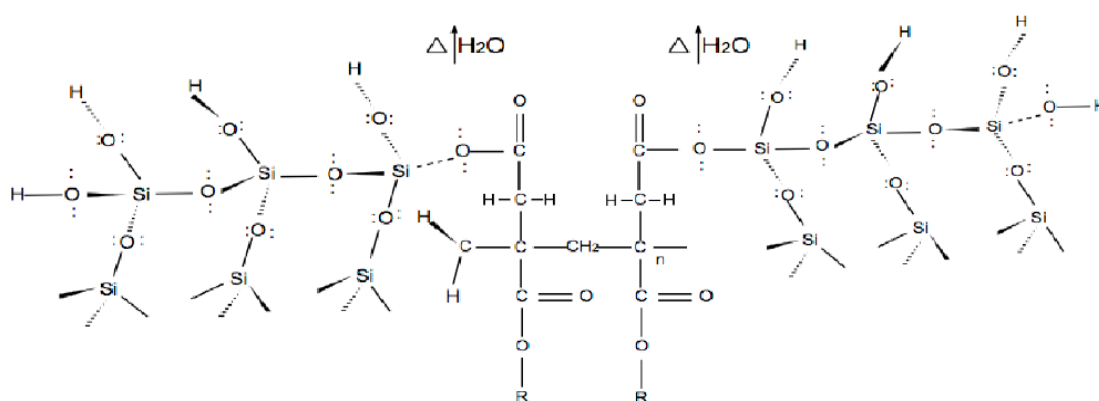


**Figura IV.3-** Interação da estrutura silicatada com um poliacrilato (Hernández, 2011).



**Figura IV.4-** Formação de uma ponte de oxigênio durante a adesão entre um substrato vítreo e um polímero acrílico (Hernández, 2011).

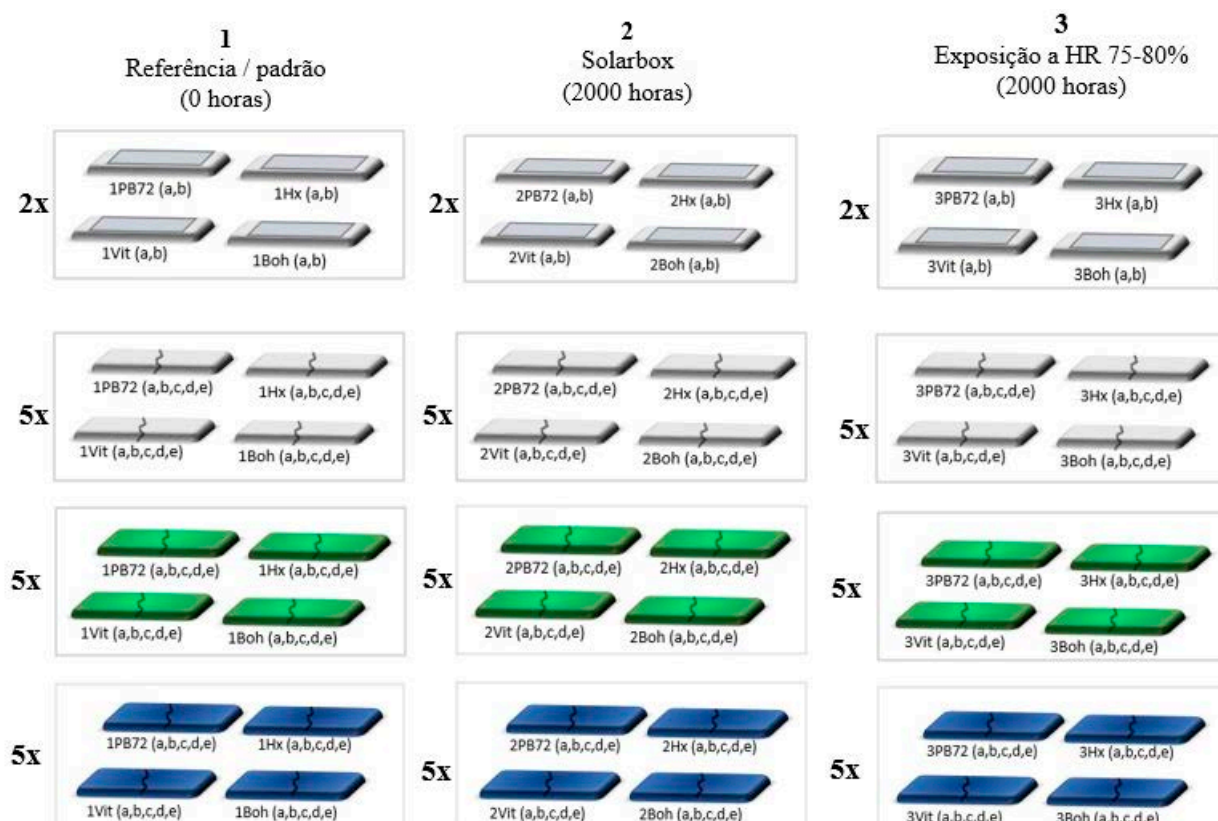
No caso do mecanismo de união de dois fragmentos vítreos com um adesivo acrílico de cura UV, a interação dá-se através de duas reações simultâneas de condensação em cada uma das respectivas superfícies de vidro e o poliacrilato (Hernández, 2011), como se pode verificar na figura IV.5.



**Figura IV.5-** União de duas estruturas de silicato com um poliacrilato, mediante uma reação de condensação (Hernández, 2011).

## Anexo V

### Esquema das amostras para os ensaios



**Figura V.1-** Esquema de elaboração das amostras

Para testar os quatro adesivos selecionados -*Bohle*<sup>®</sup> MV760, *Vitralit*<sup>®</sup> 7561, *PB*<sup>®</sup>-72 e *Hxtal*<sup>®</sup> NYL-1- foram efetuados na totalidade 51 conjuntos de 4 amostras para cada um dos 4 adesivos, em vidro incolor, vidro verde de cobre e vidro azul de cobalto, perfazendo um total de 204 amostras.

Em 6 dos conjuntos (24 amostras, incluindo 2 replicados), os adesivos foram aplicados em filme sobre as placas de vidro incolor, para realizar testes de colorimetria, bem como testes químicos de  $\mu$ -FTIR e espectroscopia de UV-Vis, nas amostras que após a cura permaneceram no escuro por forma a não sofrerem degradação e a servirem como amostras padrão/referência; nas amostras colocadas na solarbox durante 2000 horas, para envelhecimento acelerado; e nas amostras expostas durante 2000 horas a condições de humidade relativa elevada (75-80%) para se poder efetuar a comparação entre estes três tipos de ensaios.

As amostras dos restantes 45 conjuntos (15 de vidro incolor, 15 de vidro verde de cobre e 15 de vidro azul de cobalto) foram por seu turno, quebradas ao meio, para deste modo, simular de uma forma o mais real possível, uma situação de fratura em vidro, para posterior união dos fragmentos por colagem com os adesivos em estudo. As amostras coladas que serviam de referência; envelhecidas em solarbox e expostas a HR elevada, seriam então sujeitas a testes mecânicos de tração.

Para os testes mecânicos foram elaborados 5 replicados/conjuntos em cada cor de vidro, para cada situação “referência/padrão, “solarbox” e ” exposição a HR 75-80%”, por uma questão de efeitos estatísticos.

Cada amostra foi ainda gravada com um código no qual surge o número 1, 2 ou 3, consoante a amostra seja de *referência*, envelhecida em *solarbox* ou exposta a *HR elevada*, respetivamente. O adesivo utilizado nessa amostra encontra-se igualmente referenciado, tendo-se utilizando as iniciais “PB 72” para o *PB*<sup>®</sup>-72, “Vit” para a *Vitralit*<sup>®</sup> 7561, “Hx”, para a *Hxtal*<sup>®</sup> NYL-1 e “Boh” para a *Bohle*<sup>®</sup> MV 760. As letras “a, b, c, d, e” correspondem a cada replicado.

## Condições dos ensaios realizados

### 1) Ensaios de envelhecimento em solarbox

Foram colocadas 60 amostras de vidro coladas com cada adesivo e 8 filmes (incluindo os replicados) numa solarbox 3000e Co.Fo.Me.Gra, equipada com uma lâmpada de xénon ( $\lambda = 300$  nm) a uma irradiância total  $800\text{W/m}^2$ , com filtro *outdoor* 310 e uma temperatura de corpo negro (B.S.T.) a  $50^\circ\text{C}$ .

As amostras permaneceram durante 2000 horas de tempo total na solarbox. As amostras contendo os filmes foram, ainda, sendo retiradas às 500, 1000 e 1500 horas, para efetuar testes de colorimetria, espectroscopia de UV-Vis e  $\mu$ - FTIR., de forma a acompanhar o envelhecimento progressivo dos adesivos.

A irradiância total às 2000 horas foi de  $5535\text{MJ/m}^2$ .

### 2) Ensaio de exposição a HR elevada (75-80%)

Neste ensaio, 60 Amostras coladas e 8 filmes (incluindo replicados) foram colocados num exsiccador a 75-80% de humidade relativa controlada, igualmente durante 2000 horas. Neste ensaio, também as amostras de filmes foram retiradas do exsiccador durante os mesmos períodos de tempo das amostras na solarbox para realização dos mesmos testes.

Todos os resultados que foram obtidos com estes dois ensaios iam sendo comparados com os resultados obtidos com as amostras de referência. Estas amostras, por forma a manterem-se inalteradas e servirem de referência/ padrão, permaneceram no escuro imediatamente após a cura e durante as 2000 horas que duraram os ensaios de envelhecimento e exposição à HR elevada.

## Condições de análises dos métodos de exame efetuados

### a) $\mu$ - Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

As análises de  $\mu$ -FTIR foram realizadas num espectrofotômetro *Nicolet Nexus* com um detetor MCT-A, refrigerado com azoto líquido e acoplado a um microscópio óptico *Continuum* da *Spec-Tech* e a um computador com o software *Omnic*®. Os espectros foram adquiridos em modo de transmissão, em áreas de 5-10  $\mu$ m, em célula de compressão de diamante (*Thermo*) com uma resolução espectral de 4 $\text{cm}^{-1}$ , 128 varrimentos, 19- 22°C de temperatura, humidade relativa entre 45-50% e uma região espectral de 650-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

A aquisição fotográfica foi realizada por microscópio ótico para visualização da superfície do polímero com uma camara digital Nikon DXM1200F acoplada, e estereoscópio *Olympus Optical DP12*, lente *Olympus SZX12* com ampliação 7-90x, braço extensível *Olympus SZ-STU2*, fonte de iluminação *Olympus Europe Highlight 3100*, fibras óticas *KL200* e software *Olympus SZ-STU2*.

O sistema foi purgado com azoto antes da aquisição de dados. Os espectros adquiridos foram posteriormente normalizados, tendo sido removida a região de absorção do  $\text{CO}_2$  entre 2300-2400  $\text{cm}^{-1}$ .

### b) Colorimetria

Para a quantificação de alterações de cor, foi utilizado um equipamento de medição de cor *datacolor international Microflash*, devidamente calibrado, com um filtro iluminante D65 a 10°, sem interferência de qualquer fonte de luz artificial. O iluminante D65 representa o poder distributivo da luz diária (em média) com uma temperatura de cor correlacionada de 6500k. O iluminante a 10° permite obter uma maior aproximação à perceção visual (Coutinho, 2008).

Foram efetuadas três medições em cada filme, sempre no mesmo local (sensivelmente ao centro), para realização da respetiva média aritmética e desvio-padrão. No final foram calculadas as médias da variação total da cor para cada adesivo e ensaio realizado.

### c) Espectroscopia de absorção de UV-Vis

A espectroscopia de UV-Vis foi levada a cabo num espectrofotômetro *Cary 100Bio UV visible spectrophotometer*, sendo os espectros adquiridos na região espectral de 200-800nm, de forma a conseguir identificar-se possíveis alterações na região UV e do visível, com particular incidência para a região espectral correspondente à absorção do azul, uma vez que o amarelecimento dos materiais é causado pelo aumento de absorção nesta região.

### d) Testes mecânicos de tração

As propriedades mecânicas das amostras foram avaliadas através de um equipamento de tração *Hounsfield H5K-W*. Os testes foram efetuados a uma velocidade constante de 1,54  $\text{mm min}^{-1}$ , a 25°C e iniciados à distância mínima entre as garras. As amostras tiveram ainda de ser preparadas por forma a poderem permanecer entre as garras durante a execução do teste. Para isso foi necessário colar pequenas

tiras de lixa grosseira nas extremidades de cada amostra, por forma a criar atrito entre a amostra e as garras. Para assegurar a fiabilidade dos testes, foram utilizados 5 replicados para cada amostra.

## **Preparação de soluções**

### **Preparação da solução de *Hxtal*<sup>®</sup> *NYL-1***

Para a preparação da solução de *Hxtal*<sup>®</sup> *NYL-1* foi necessário seguir as instruções do fabricante, que diz que se deve adicionar o componente A ao componente B numa proporção de 3:1, respetivamente.

Desta forma, num vidro de relógio, sobre uma balança de precisão, foram pesados 0,601 gramas do componente A e 0,388 gramas do componente B.

Com uma vareta de vidro, mexeu-se os dois componentes muito bem no vidro de relógio, durante 1 minuto.

Finalmente, deixou-se repousar o adesivo, de modo a que as bolhas formadas aquando da agitação pudessem desaparecer. De modo, a acelerar o processo de eliminação das bolhas, submeteu-se a mistura dos componentes a uma temperatura mais elevada que a temperatura ambiente, colocando o vidro de relógio numa estufa.

Uma vez eliminadas as bolhas, a *Hxtal*<sup>®</sup> *NYL-1* ficou pronta a ser utilizada e aplicada sobre as linhas de fratura das amostras, previamente limpas, com uma pequena vareta de madeira.

### **Preparação da solução de *PB*<sup>®</sup>-72**

Para a preparação da solução de *PB*<sup>®</sup>-72 a uma concentração de 30% em acetona, foram pesadas 3 gramas deste polímero sobre um vidro de relógio numa balança de precisão. Posteriormente, o polímero foi colocado num frasco, ao qual foi adicionado 10ml de acetona.

A solução foi devidamente agitada e mexida com uma vareta de vidro o tempo suficiente para ocorrer a dissolução total do polímero no solvente.

Uma vez, dissolvido o *PB*<sup>®</sup>-72 na acetona, a solução ficou pronta a ser utilizada e aplicada nas linhas de fratura das amostras, previamente limpas, com uma pequena vareta de madeira.

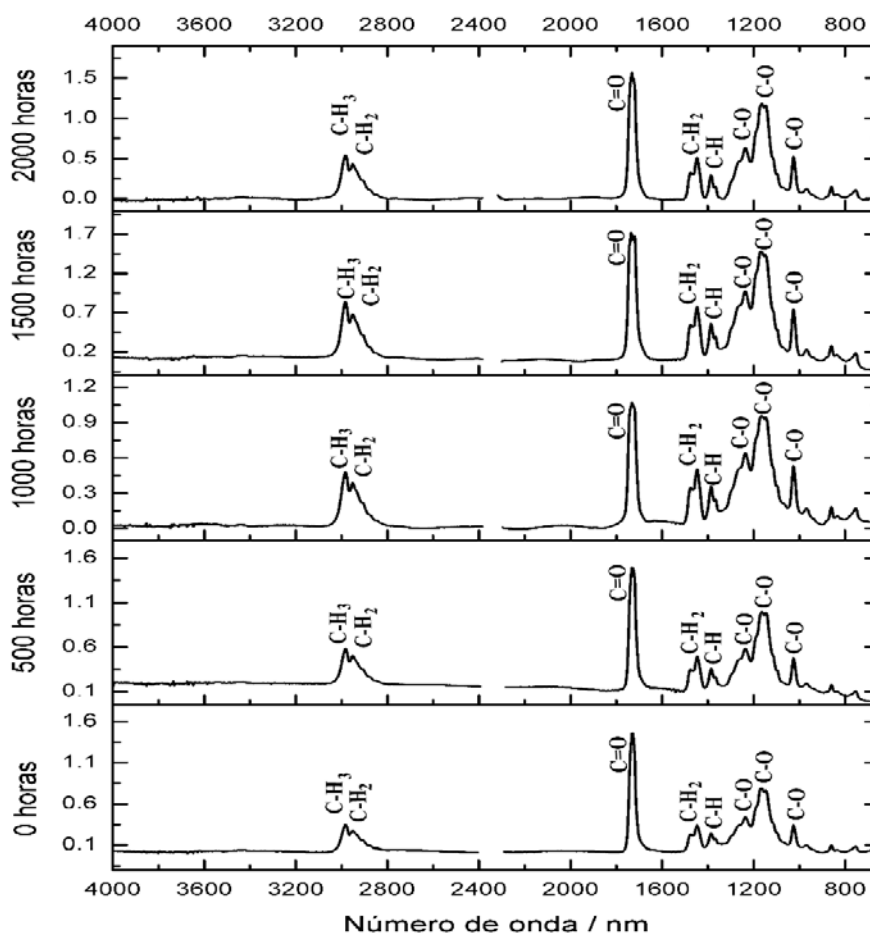
## Anexo VI

### μ- Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

Seguem-se abaixo as tabelas e espectros de infravermelho, assinalados com as principais frequências, grupos funcionais e vibrações associadas (Coates, 2000; Coutinho, 2008; Derrick *et al*, 1999; Sá, 2011), referentes a cada adesivo envelhecido em solarbox:

**Tabela VI.1-** Principais frequências do PB®-72 antes e ao longo do tempo de envelhecimento em solarbox

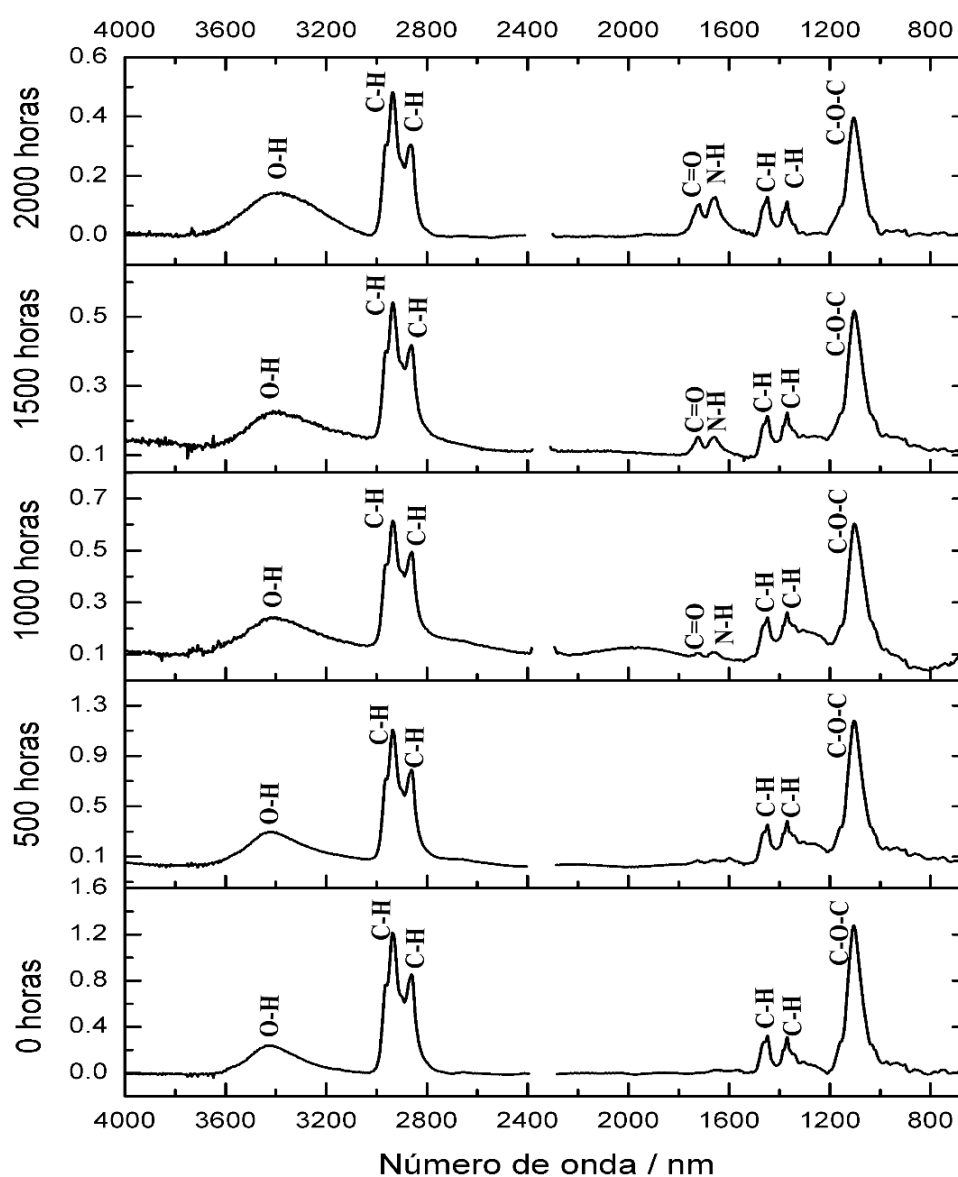
PB®-72					
Frequências (n° de onda/cm <sup>-1</sup> )					Vibrações associadas/ Grupos funcionais
0hrs	500hrs	1000hrs	1500hrs	2000hrs	
2983	2983	2983	2983	2983	Distensão C-H <sub>3</sub>
2953	2953	2953	2953	2953	Distensão C-H <sub>2</sub>
1732	1732	1732	1736	1732	Distensão C=O
1448	1448	1448	1448	1446	Flexão C-H <sub>2</sub>
1387	1387	1387	1387	1387	Flexão C-H
1236	1236	1236	1236	1236	Distensão C-O
1167	1167	1165	1171	1165	Distensão C-O
1147	1147	1147	1147	1146	Distensão C-O
1026	1026	1026	1026	1026	Distensão C-O



**Figura VI.1-** Espectros de infravermelho do PB®-72 em solarbox ao longo do tempo

**Tabela VI.2-** Principais frequências da *Hxtal*<sup>®</sup> *NYL-1* antes e ao longo do tempo de envelhecimento em solarbox

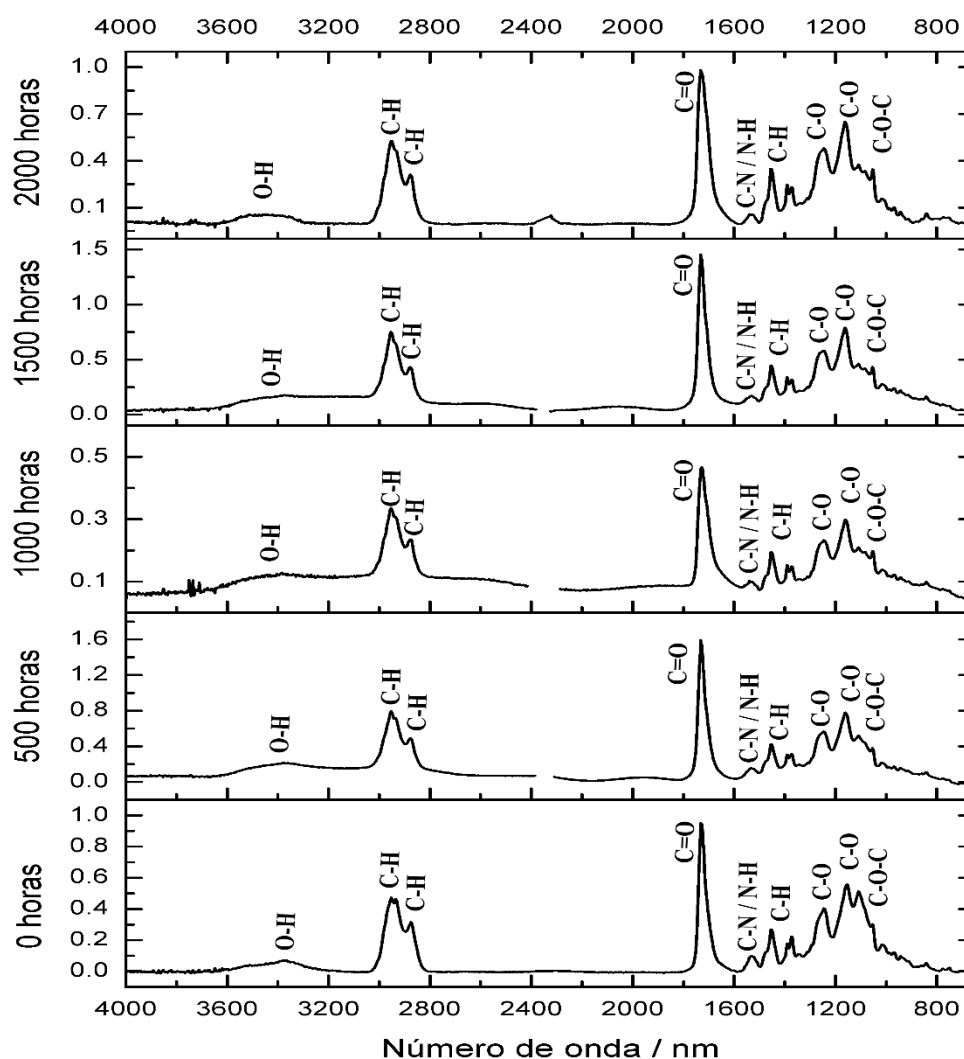
<b>Hxtal<sup>®</sup> NYL-1</b>					
Frequências (n° de onda/cm <sup>-1</sup> )					Vibrações associadas/ Grupos funcionais
0hrs	500hrs	1000hrs	1500hrs	2000hrs	
3423	3412	3421	---	3394	Distensão O-H
2937	2935	2935	2935	2935	Distensão C-H
2862	2862	2860	2862	2864	Distensão C-H
---	---	1724	1722	1718	Distensão C=O
---	---	1660	1659	1655	Flexão N-H
1448	1448	1448	1448	1448	Flexão C-H <sub>2</sub>
1371	1369	1369	1369	1369	Flexão C-H <sub>3</sub>
1107	1105	1103	1103	1107	Distensão C-O-C

**Figura VI.2-** Espectros de infravermelho da *Hxtal*<sup>®</sup> *NYL-1* em solarbox ao longo do tempo



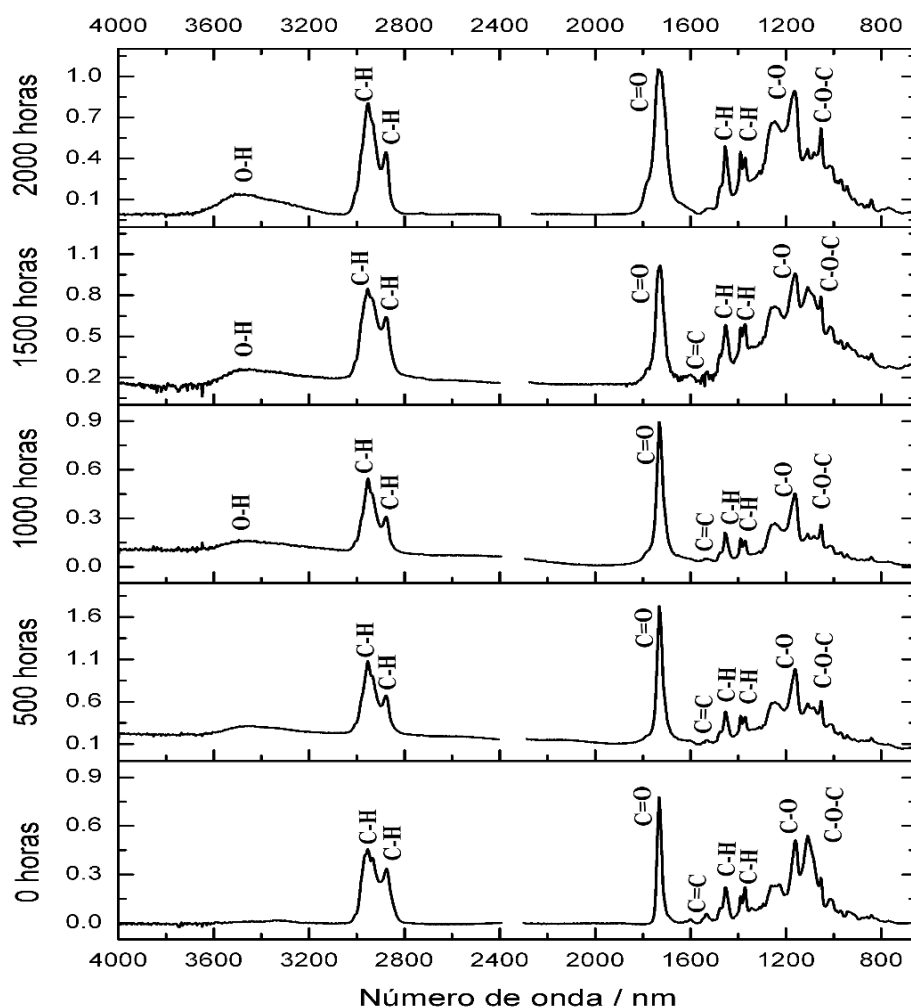
**Tabela VI.3** - Principais frequências da *Bohle® MV 760* antes e ao longo do tempo de envelhecimento em solarbox

<b>Bohle® MV 760</b>					
Frequências (n° de onda/cm <sup>-1</sup> )					Vibrações associadas/ Grupos funcionais
0hrs	500hrs	1000hrs	1500hrs	2000hrs	
3373	3371	---	---	3371	Distensão O-H
2953	2953	2954	2954	2953	Distensão C-H
2935	2937	2935	---	---	Distensão C-H
2873	2875	2875	2877	2877	Distensão C-H
1732	1732	1728	1732	1732	Distensão C=O
1529	1529	1533	1531	1539	Flexão N-H e distensão C-N
1452	1452	1454	1454	1456	Flexão C-H
1390	1390	1390	1390	1390	Flexão C-H
1373	1373	1371	1371	1373	Flexão C-H
1244	1246	1246	1246	1246	Distensão C-O
1155	1159	1161	1163	1161	Distensão C-O
1109	1109	1109	1109	1109	Distensão C-O-C
1053	1053	1051	1053	1053	Distensão C-O
1014	1014	1012	1014	1014	Distensão C-O


**Figura VI.3-** Espectros de infravermelho da *Bohle® MV 760* em solarbox ao longo do tempo

**Tabela VI.4** - Principais frequências da *Vitralit*® 7561 antes e ao longo do tempo de envelhecimento em solarbox

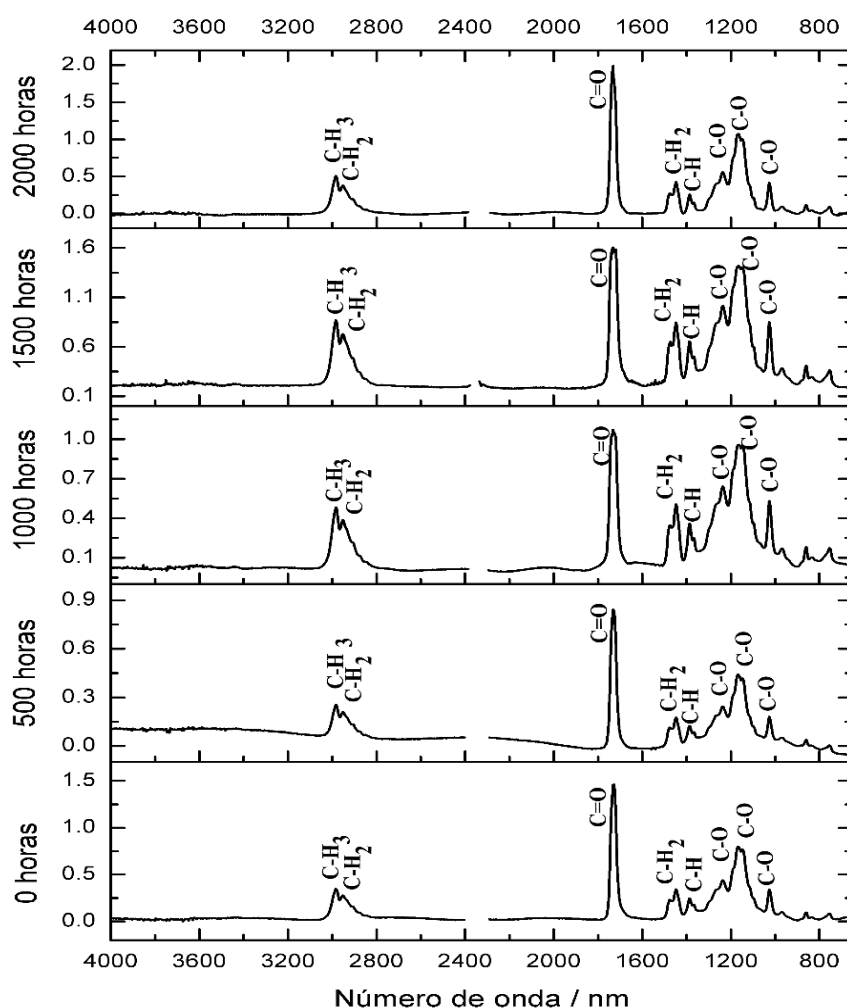
<b>Vitralit® 7561</b>					
Frequências (nº de onda/cm <sup>-1</sup> )					Vibrações associadas/ Grupos funcionais
0hrs	500hrs	1000hrs	1500hrs	2000hrs	
---	---	3494	3493	3473	Distensão O-H
2954	2954	2953	2954	2953	Distensão C-H
2933	2933	---	---	---	Distensão C-H
2875	2877	2877	2877,	2877	Distensão C-H
1732	1732	1732	1728	1732	Distensão C=O
1601	1632	---	1599	---	Distensão C=C
1533	1531	1533	1529	---	-
1454	1454	1456	1454	1456	Flexão C-H
1390,	1390	1390	1390	1390	Flexão C-H
1371	1371	1371	1371	1371	Flexão C-H
1228	1246	1246	1246	1246	Distensão C-O
1161	1163	1163	1161	1163	Distensão C-O
1109	1109	1109	1109	1109	Distensão C-O-C
1053	1053	1053	1053	1053	Distensão C-O
1014	1014	1014	1014	1109	Distensão C-O


**Figura VI.4-** Espectros de infravermelho da *Vitralit*® 7561 em solarbox ao longo do tempo

Seguem-se abaixo as tabelas e espectros de infravermelho, assinalados com as principais frequências e grupos funcionais e vibrações associadas (Coates, 2000; Coutinho, 2008; Derrick *et al*, 1999; Sá, 2011), referentes a cada adesivo exposto a HR elevada:

**Tabela VI.5-** Principais frequências do PB<sup>®</sup>-72 antes e ao longo do tempo de exposição a HR elevada

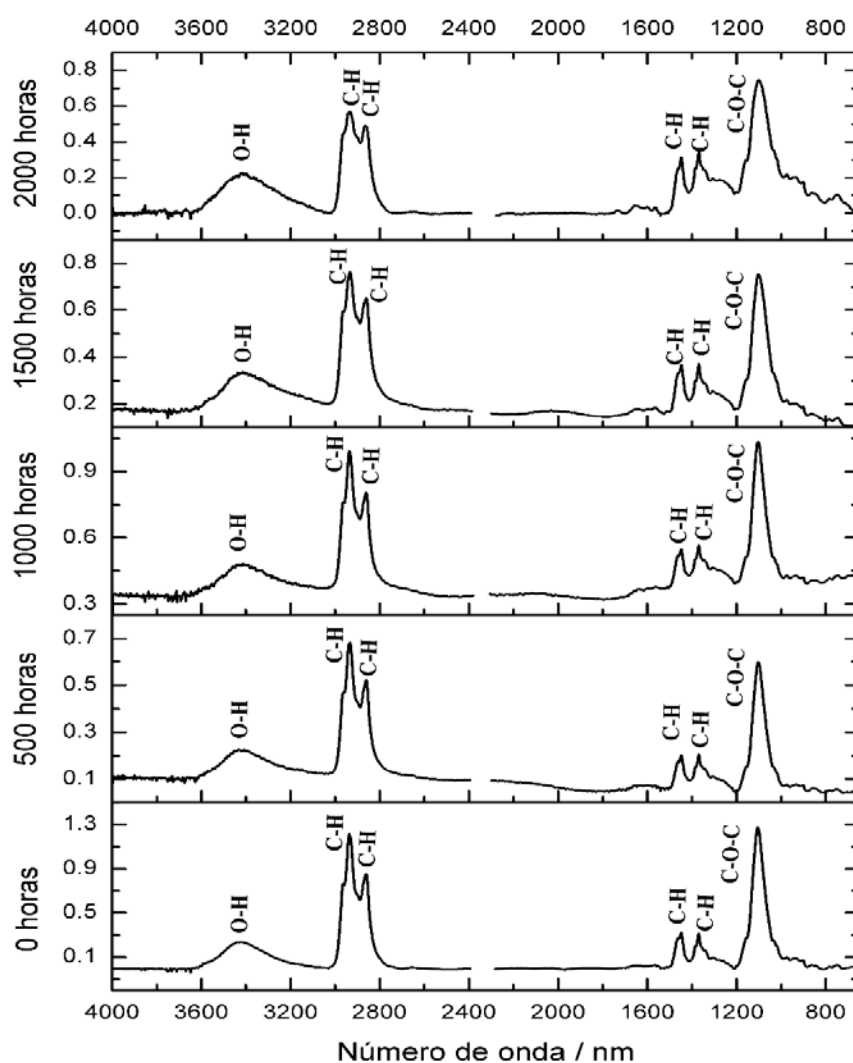
PB <sup>®</sup> -72					
Frequências (n° de onda/cm <sup>-1</sup> )					Vibrações associadas/ Grupos funcionais
0hrs	500hrs	1000hrs	1500hrs	2000hrs	
2983	2983	2983	2983	2983	Distensão C-H <sub>3</sub>
2953	2953	2953	2953	2953	Distensão C-H <sub>2</sub>
1732	1732	1732	1732	1732	Distensão C=O
1448	1448	1448	1448	1448	Flexão C-H <sub>2</sub>
1387	1387	1387	1387	1387	Flexão C-H
1236	1236	1236	1236	1236	Distensão C-O
1167	1169	1165	1165	1167	Distensão C-O
1147	1147	1147	1147	1149	Distensão C-O
1026	1026	1026	1026	1026	Distensão C-O



**Figura VI.5-** Espectros de infravermelho do PB<sup>®</sup>-72 em HR elevada ao longo do tempo

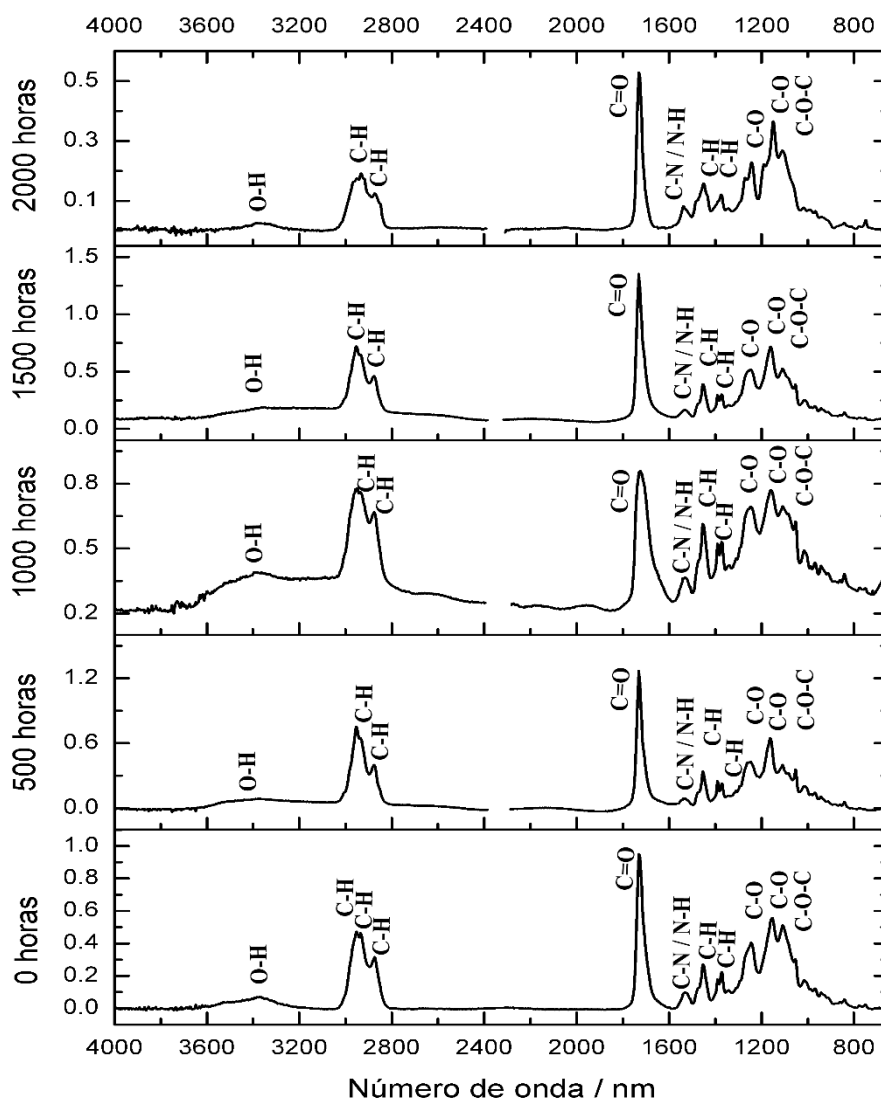
**Tabela VI.6-** Principais frequências da *Hxtal*<sup>®</sup> *NYL-1* antes e ao longo do tempo de exposição a HR elevada

<b>Hxtal<sup>®</sup> NYL-1</b>					
Frequências (nº de onda/cm <sup>-1</sup> )					Vibrações associadas/ Grupos funcionais
0hrs	500hrs	1000hrs	1500hrs	2000hrs	
3423	3423	3425	3427	3406	Distensão O-H
2937	2935	2937	2933	2937	Distensão C-H
2862	2860	2862	2860	2862	Distensão C-H
---	---	---	---	<b>1657</b>	Flexão N-H
1448	1448	1448	1448	1448	Flexão C-H <sub>2</sub>
1371	1369	1369	1369	1369	Flexão C-H <sub>3</sub>
1107	1103	1103	1103	1107	Distensão C-O-C


**Figura VI.6-** Espectros de infravermelho da *Hxtal*<sup>®</sup> *NYL-1* em HR elevada ao longo do tempo

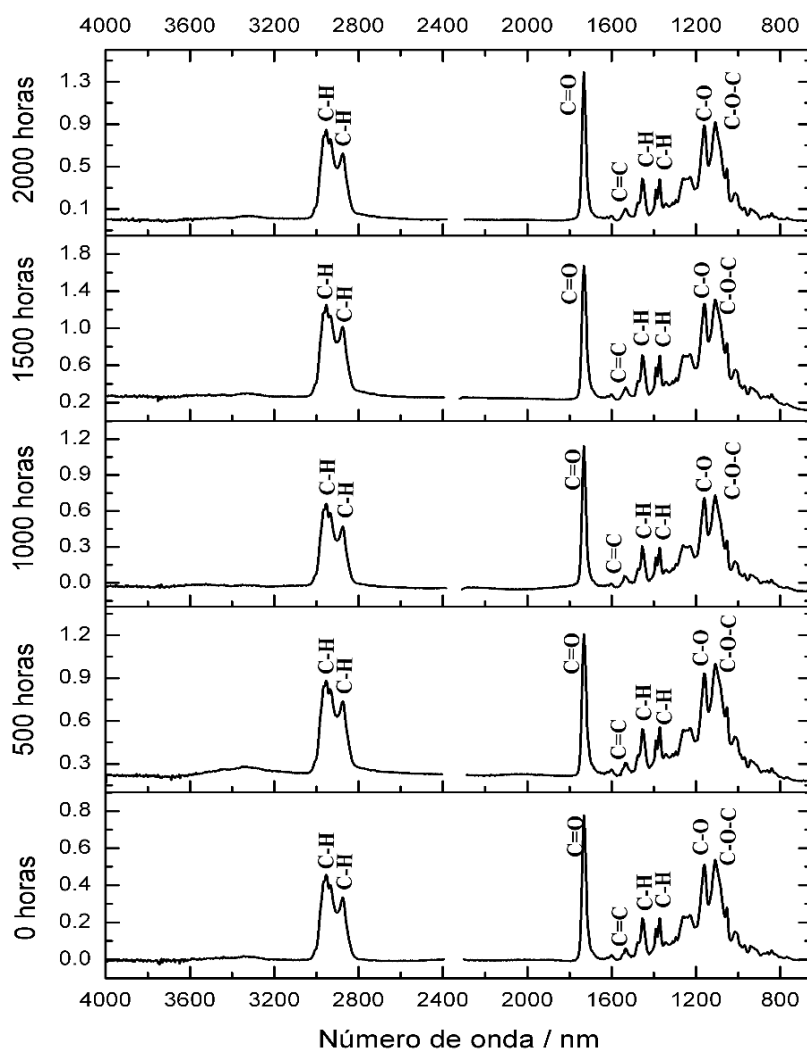
**Tabela VI.7-** Principais frequências da *Bohle® MV 760* antes e ao longo do tempo de exposição a HR elevada

<b>Bohle® MV 760</b>					
Frequências (n° de onda/cm <sup>-1</sup> )					Vibrações associadas/ Grupos funcionais
0hrs	500hrs	1000hrs	1500hrs	2000hrs	
3373	3379	3390	3352	3375	Distensão O-H
2953	2954	2951	2953	2953	Distensão C-H
2935	2935	2935	2935	2931	Distensão C-H
2873	2877	2877	2877	2873	Distensão C-H
1732	1732	1724	1732	1732	Distensão C=O
1529	1537	1533	1529	1537	Flexão N-H e distensão C-N
1452	1454	1456	1454	1450	Flexão C-H
1390	1390	1390	1390	---	Flexão C-H
1373	1371	1373	1373	1375	Flexão C-H
1244	1248	1246	1248	1242	Distensão C-O
1155	1163	1161	1161	1149	Distensão C-O
1109	1109	1109	1109	1109	Distensão C-O-C
1053	1053	1053	1053	---	Distensão C-O
1014	1014	1016	1014	1018	Distensão C-O

**Figura VI.7-** Espectros de infravermelho da *Bohle® MV 760* em HR elevada ao longo do tempo

**Tabela VI.8-** Principais frequências da *Vitralit® 7561* antes e ao longo do tempo de exposição a HR elevada

<b>Vitralit® 7561</b>					
Frequências (n° de onda/cm <sup>-1</sup> )					Vibrações associadas/ Grupos funcionais
0hrs	500hrs	1000hrs	1500hrs	2000hrs	
2954	2954	2954	2953	2954	Distensão C-H
2933	2935	2933	2933	2933	Distensão C-H
2875	2875	2875	2875	2875	Distensão C-H
1732	1732	1732	1732	1732	Distensão C=O
1601	1601	1601	1662	1601	Distensão C=C
1533	1535	1533	1533	1533	--
1454	1454	1456	1456	1456	Flexão C-H
1390	1390	1390	1390	1390	Flexão C-H
1371	1371	1373	1371	1373	Flexão C-H
1228	1228	1228	1128	1228	Distensão C-O
1161	1161	1161	1159	1161	Distensão C-O
1109	1109	1109	1109	1109	Distensão C-O-C
1053	1053	1053	1053	1053	Distensão C-O
1014	1014	1014	1014	1014	Distensão C-O


**Figura VI.8-** Espectros de infravermelho da *Vitralit® 7561* em HR elevada ao longo do tempo

## Anexo VII

### Resultados obtidos com a colorimetria

**Tabela VII.1** - Variações das coordenadas de cor e variação total da cor calculadas para cada adesivo às diferentes horas nas amostras envelhecidas em solarbox -replicados a)

	Hxtal® NYL-1				PB®-72				Vitalit® 7561				Bohle® MV 760			
Tempo (horas)	L*	a*	b*		L*	a*	b*		L*	a*	b*		L*	a*	b*	
0 (padrão)	90,27	-2,19	4,83		88,86	-2,14	4,9		89,89	-2,22	4,95		89,61	-2,19	5,06	
	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E$	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E$	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E$	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E$
500	-1,01	0,36	0,39	1,14	-0,5	0,49	-0,18	0,72	-0,48	0,37	0,47	0,77	-0,8	0,33	0,53	1,01
1000	-1,17	0,14	0,39	1,24	-0,82	0,31	-0,47	0,99	-1,68	0,35	-0,42	1,77	-0,82	0,16	0,21	0,86
1500	-0,91	0,15	0,45	1,03	-1,40	0,31	-0,32	1,47	-1,52	0,29	-0,01	1,55	-0,81	0,13	0,74	1,10
2000	-1,03	0,11	0,27	1,07	-0,60	0,36	-1,09	1,30	-0,69	0,32	-0,56	0,94	-1,47	0,16	0,45	1,55

**Tabela VII.2**-Variações das coordenadas de cor e variação total da cor calculadas para cada adesivo às diferentes horas nas amostras envelhecidas em solarbox - replicados b)

	Hxtal® NYL-1				PB®-72				Vitalit® 7561				Bohle® MV 760			
Tempo (horas)	L*	a*	b*		L*	a*	b*		L*	a*	b*		L*	a*	b*	
0 (padrão)	90,19	-2,16	4,84		88,86	-2,11	4,75		89,69	-2,24	5,14		88,79	-2,23	5,02	
	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E$	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E$	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E$	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E$
500	-1,34	0,09	0,77	1,55	-0,18	0,37	-0,20	0,46	-1,46	-0,06	2,77	3,13	-0,21	0,46	0,33	0,60
1000	-1,56	0,11	0,78	1,75	-0,63	0,27	-0,39	0,79	-2,31	0,20	0,02	2,32	-0,63	0,21	0,38	0,77
1500	-1,62	0,14	0,85	1,83	-0,96	0,30	-0,22	1,03	-1,51	0,23	0,21	1,54	-1,13	0,23	1,03	1,55
2000	-0,31	0,07	0,32	0,45	-0,31	0,32	-0,96	1,06	-0,93	0,24	-0,39	1,04	-0,87	0,28	0,45	1,02

**Tabela VII.3**- Médias das variações de cor e respectivos desvios-padrão para cada adesivo nas amostras envelhecidas em solarbox

	Hxtal® NYL-1	PB®-72	Vitalit® 7561	Bohle® MV 760
<b>Média</b>	1,26	0,98	1,63	1,06
<b>Desvio-padrão</b>	0,45	0,32	0,79	0,34

**Tabela VII.4-** Variações das coordenadas de cor e variação total da cor calculadas para cada adesivo às diferentes horas nas amostras expostas a HR elevada - replicados a)

Tempo (horas)	Hxtal® NYL-1				PB®-72				Vitalit® 7561				Bohle® MV 760			
	L*	a*	b*		L*	a*	b*		L*	a*	b*		L*	a*	b*	
0 (padrão)	90,45	-2,15	4,77		89,02	-2,09	4,64		88,74	-2,18	4,79		89,77	-2,16	4,94	
	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E$	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E$	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E$	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E$
500	-0,54	0,23	-0,04	0,59	0,12	0,22	0	0,25	0,87	0,28	0,06	0,92	0,68	0,26	0,02	0,73
1000	-1,28	0,1	-0,24	1,31	0,29	0,11	-0,04	0,31	0,35	0,12	0,06	0,37	-2,24	1,5	-0,41	2,73
1500	-0,89	0,16	-0,06	0,91	-0,11	0,15	-0,08	0,20	0,17	0,17	0,12	0,27	-1,01	0,07	-0,04	1,01
2000	-0,19	0,14	-0,88	0,91	0,28	0,16	-0,85	0,91	0,60	0,19	-0,62	0,88	-0,27	0,14	-0,81	0,87

**Tabela VII.5 -**Variações das coordenadas de cor e variação total da cor calculadas para cada adesivo às diferentes horas nas amostras expostas a HR elevada - replicados b)

Tempo (horas)	Hxtal® NYL-1				PB®-72				Vitalit® 7561				Bohle® MV 760			
	L*	a*	b*		L*	a*	b*		L*	a*	b*		L*	a*	b*	
0 (padrão)	89,94	-2,17	4,83		88,68	-2,07	4,68		89,28	-2,16	4,79		89,47	-2,28	5,31	
	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E$	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E$	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E$	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E$
500	-0,68	0,31	-0,09	0,75	0,18	0,26	0,05	0,32	0,44	0,25	0,15	0,53	0,47	0,21	-0,09	0,52
1000	-1,63	0,15	-0,49	1,71	-0,78	0,14	-0,32	0,85	-0,91	0,13	-0,27	0,96	-0,17	0,10	-0,17	0,26
1500	-0,29	0,17	-0,06	0,34	-0,61	0,33	-0,17	0,71	-0,39	0,12	0,12	0,43	0,19	0,11	0,17	0,28
2000	0,78	0,15	-0,89	1,19	0,99	0,15	-0,77	1,26	0,76	0,11	-0,60	0,97	1,12	0,12	-0,70	1,33

**Tabela VII.6-**Médias das variações de cor e respectivos desvios-padrão para cada adesivo nas amostras expostas a HR elevada

	Hxtal® NYL-1	PB®-72	Vitalit® 7561	Bohle® MV 760
<b>Média</b>	0,96	0,60	0,67	0,97
<b>Desvio-padrão</b>	0,43	0,39	0,29	0,80



**Tabela VII.7-** Variações das coordenadas de cor e variação total da cor calculadas para cada adesivo às diferentes horas nas amostras de referência - replicados a)

	Hxtal® NYL-1				PB®-72				Vitalit® 7561				Bohle® MV 760			
Tempo (horas)	L*	a*	b*		L*	a*	b*		L*	a*	b*		L*	a*	b*	
0 (padrão)	90,04	-2,15	4,77		88,97	-2,06	4,75		89,32	-2,20	5,04		89,61	-2,20	5,13	
	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E$	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E$	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E$	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E$
500	-0,35	0,23	-0,03	0,42	-0,32	0,25	-0,23	0,47	-1,28	0,09	0,35	1,33	-0,17	0,28	-0,24	0,41
1000	-1,07	0,11	-0,35	1,13	-0,44	0,10	-0,34	0,56	-0,44	-0,04	0,20	0,48	-1,14	0,16	-0,65	1,32
1500	-0,86	0,08	0,07	0,87	-0,20	0,12	-0,16	0,28	-0,20	-0,02	0,34	0,39	-0,65	0,14	0,02	0,67
2000	0,19	0,09	-0,65	0,68	0,61	0,10	-0,91	1,10	0,41	-0,03	-0,28	0,50	0,53	0,13	-0,76	0,94

**Tabela VII.8-** Variações das coordenadas de cor e variação total da cor calculadas para cada adesivo às diferentes horas nas amostras de referência - replicados b)

	Hxtal® NYL-1				PB®-72				Vitalit® 7561				Bohle® MV 760			
Tempo (horas)	L*	a*	b*		L*	a*	b*		L*	a*	b*		L*	a*	b*	
0 (padrão)	90,04	-2,17	4,72		89,02	-2,09	4,67		89,45	-2,17	4,88		90,19	-2,27	5,33	
	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E$	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E$	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E$	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E$
500	-0,44	0,29	0,04	0,53	-0,29	0,28	-0,1	0,42	0,16	0,23	0,10	0,30	-1,06	0,26	-0,19	1,11
1000	-0,46	0,13	-0,08	0,48	-0,79	0,14	-0,36	0,88	-1,31	0,10	-0,21	1,33	-1,3	0,17	-0,20	1,33
1500	-0,44	0,11	0,04	0,46	-0,37	0,11	-0,06	0,39	-0,04	0,05	0,39	0,40	-1,09	0,14	0,03	1,10
2000	0,55	0,16	-0,72	0,92	0,36	0,16	-0,82	0,91	0,58	0,09	-0,61	0,85	-0,23	0,21	-0,92	0,97

**Tabela VII.9-** Médias das variações de cor e respectivos desvios-padrão para cada adesivo nas amostras de referência

	Hxtal® NYL-1	PB®-72	Vitalit® 7561	Bohle® MV 760
<b>Média</b>	0,69	0,63	0,70	0,98
<b>Desvio-padrão</b>	0,26	0,30	0,42	0,31

Para o cálculo da variação total de cor foi utilizada a seguinte expressão, onde  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$  e  $\Delta b^*$  representam a variação de  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ , respectivamente:

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$$

## Anexo VIII

### Resultados obtidos com os testes mecânicos de tracção

**Tabela VIII.1-** Módulo de Young calculado para cada adesivo nos três tipos de vidro às 0 horas (Ref.) e após 2000 horas em cada condição de ensaio e respetivos desvios padrão

Módulo de Young (MPa)												
	Hxtal® NYL-1			PB®-72			Bohle® MV 760			Vitrallit® 7561		
	Ref.	SB	HR	Ref.	SB	HR	Ref.	SB	HR	Ref.	SB	HR
<b>Vidro Incolor</b>	0,52 ± 0,1	0,69 ± 0,09	0,55 ± 0,08	0,49 ± 0,16	0,33 ± 0,09	0,37 ± 0,14	0,84 ± 0,25	0,68 ± 0,1	0,8 ± 0,2	0,47 ± 0,05	0,48 ± 0,17	0,53 ± 0,16
<b>Vidro Verde de Cu</b>	0,62 ± 0,14	0,58 ± 0,1	0,45 ± 0,17	0,43 ± 0,14	0,23 ± 0,05	0,2 ± 0,05	0,75 ± 0,17	0,69 ± 0,21	0,84 ± 0,24	0,56 ± 0,06	0,3 ± 0,13	0,75 ± 0,15
<b>Vidro Azul de Co</b>	0,57 ± 0,2	0,61 ± 0,05	0,63 ± 0,17	0,27 ± 0,08	0,24 ± 0,08	0,26 ± 0,07	0,7 ± 0,19	0,63 ± 0,17	0,71 ± 0,15	0,62 ± 0,16	0,42 ± 0,15	0,56 ± 0,13

**Ref.-** amostras de referência- 0 horas

**SB-** amostras em solarbox- 2000 horas

**HR-** amostras em humidade elevada- 2000 horas

**Tabela VIII.2-** Tensão de rutura calculada para cada adesivo nos três tipos de vidro às 0 horas (Ref.) e após 2000 horas em cada condição de ensaio e respetivos desvios padrão

Tensão de Ruptura (MPa)												
	Hxtal® NYL-1			PB®-72			Bohle® MV 760			Vitrallit® 7561		
	Ref.	SB	HR	Ref.	SB	HR	Ref.	SB	HR	Ref.	SB	HR
<b>Vidro Incolor</b>	2,50 ± 0,68	4,60 ± 2,31	2,24 ± 0,62	2,45 ± 0,72	0,40 ± 0,16	1,00 ± 0,59	16,25 ± 1,93	9,49 ± 0,89	14,02 ± 1,93	4,65 ± 1,47	3,34 ± 1,05	4,73 ± 1,50
<b>Vidro Verde de Cu</b>	4,70 ± 1,56	4,69 ± 1,19	2,24 ± 0,62	1,43 ± 0,51	0,53 ± 0,31	0,44 ± 0,25	3,81 ± 0,52	7,45 ± 0,37	7,32 ± 2,99	3,99 ± 0,75	0,82 ± 0,48	3,72 ± 0,52
<b>Vidro Azul de Co</b>	9,95 ± 0,98	7,15 ± 1,78	2,42 ± 0,46	1,07 ± 0,89	0,60 ± 0,23	0,44 ± 0,19	7,27 ± 3,14	4,99 ± 1,77	7,54 ± 0,91	5,33 ± 0,99	1,86 ± 0,56	3,31 ± 0,49

**Ref.-** amostras de referência- 0 horas

**SB-** amostras em solarbox- 2000 horas

**HR-** amostras em humidade elevada- 2000 horas

### Tratamento de dados obtidos com os testes mecânicos de tração

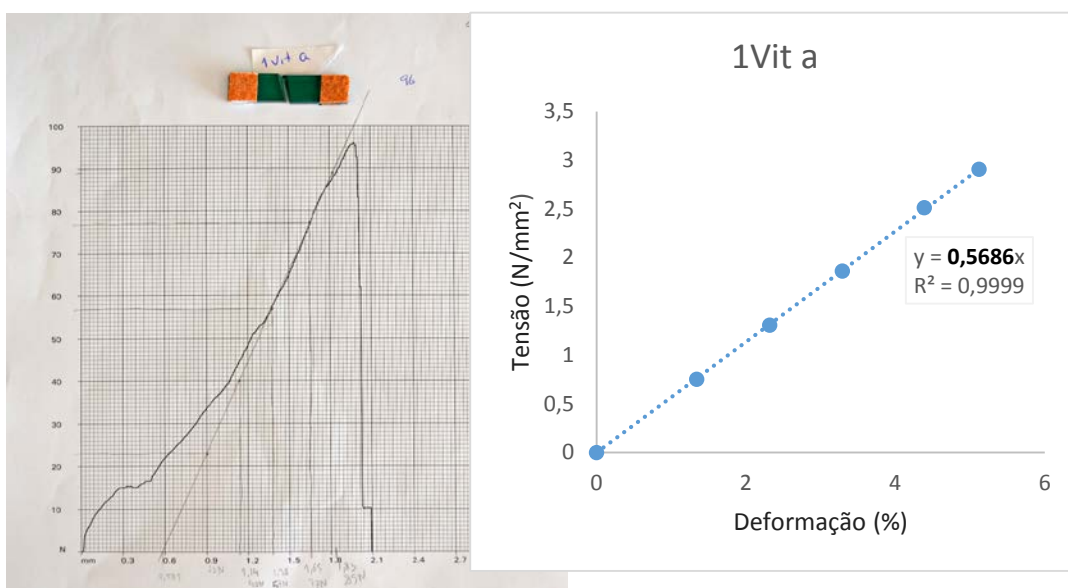
Cada teste mecânico de tração realizado às 180 amostras coladas com os 4 adesivos em estudo (incluindo os 5 replicados de cada conjunto) teve como resultado uma folha de registo com um gráfico de força (N) *versus* alongamento (mm). Os dados presentes nessa folha de cálculo necessitaram de ser tratados, de modo a ser possível obter os parâmetros mecânicos relevantes para este estudo: o módulo de Young e a tensão de rutura.

O primeiro passo consistiu em traçar uma reta tangente ao gráfico obtido na folha de registo, na zona mais vertical, “eliminando” assim a primeira parte do gráfico que representa o arrastamento da amostra nas garras do equipamento e que constituem valores que tiveram de ser desprezados e a tangente sofreu uma translação para a origem. De seguida foram seleccionados cerca de 6 pontos dessa tangente. Esses pontos - (x, y) = (força, alongamento) - foram registados numa folha de cálculo Excel e transformados em pares de valores (tensão, deformação). A tensão,  $\sigma$ , é a razão entre a força aplicada e a área da secção transversal da amostra, pelo que foi necessário multiplicar previamente o valor da largura da amostra pela sua espessura, determinando-se assim a área. A deformação,  $\varepsilon$  (%), foi determinada através da expressão  $(L_0-L)/L_0 \times 100$ , sendo  $L_0$  a distância da amostra entre as garras no início do ensaio e  $L$  a distância final no ponto de rutura (ou seja  $L = L_0 + \text{alongamento}$ ).

Foi então efectuado o gráfico Tensão *versus* Deformação, e após efetuar uma regressão linear dos pontos, foi possível obter o declive da reta cujo valor corresponde ao módulo de Young, sendo que

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}.$$

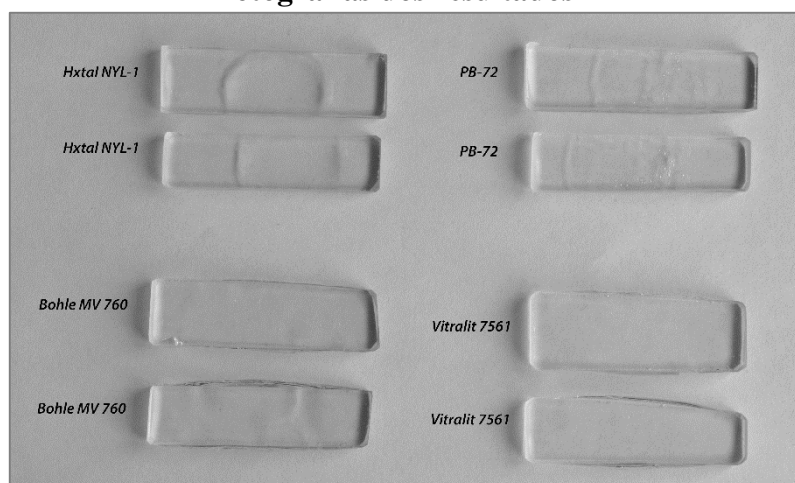
A título exemplificativo segue-se a folha de registo obtida para o replicado a) do conjunto de amostras de referência, em vidro verde de cobre, colada com *Vitralit*® 7561, onde é possível verificar a reta traçada tangente ao gráfico da folha de registo, e à direita, o gráfico, em folha de cálculo, que expressa a regressão linear efectuada.



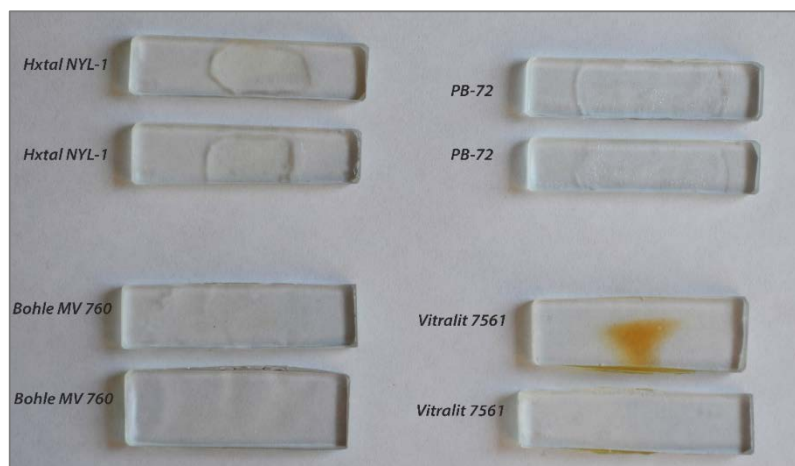
**Figura VIII.1-** Folha de registo obtida de um ensaio mecânico de tração, Força (N) *versus* Alongamento (mm). À direita, a regressão linear da reta tangente ao gráfico, Tensão (N/mm<sup>2</sup>) *versus* Deformação (%), para determinação do Módulo de Young.

## Anexo IX

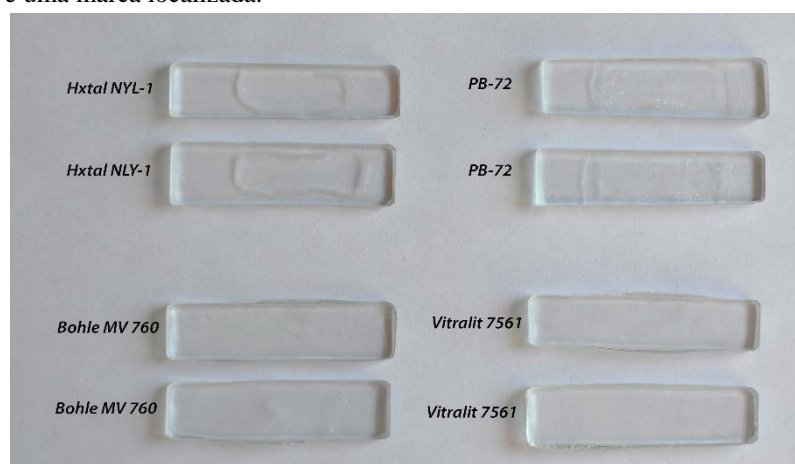
### Fotografias dos resultados



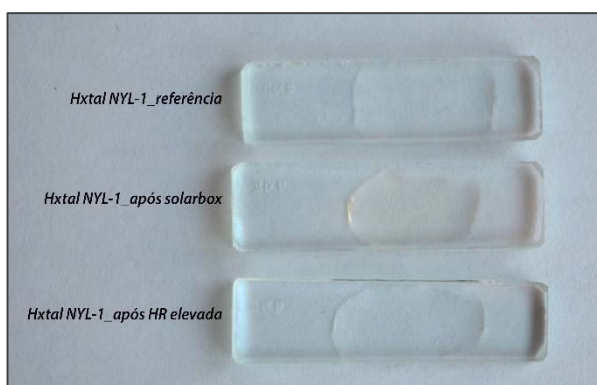
**Figura IX.1-** Amostras de filmes de referência: comparação da cor entre adesivos nestas condições.



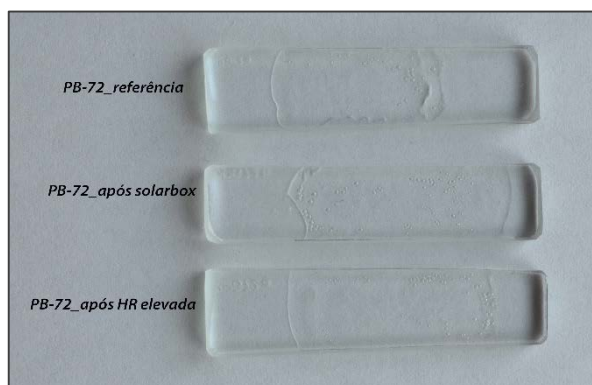
**Figura IX.2-** Amostras de filmes após foto-envelhecimento: comparação da cor entre adesivos nestas condições. A mancha amarela presente numa das amostras de *Vitalit*® 7561 pode ser proveniente de contaminação, uma vez que é uma marca localizada.



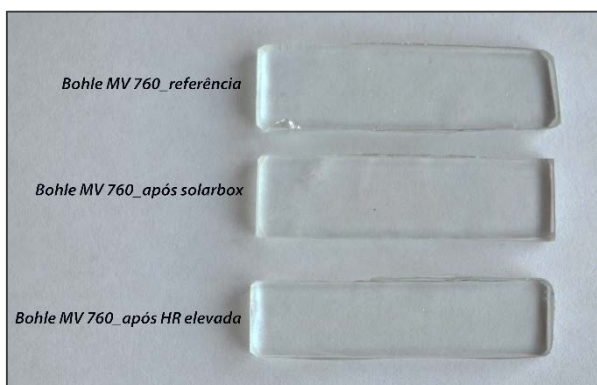
**Figura IX.3-** Amostras de filmes após exposição à HR elevada: comparação da cor entre adesivos nestas condições.



**Figura IX.4-** *Hxtal*<sup>®</sup> NYL-1: comparação de cor dos filmes, entre a referência e após foto-envelhecimento e exposição à HR elevada. É possível observar um ligeiro amarelecimento da amostra sujeita à solarbox, comparativamente com as restantes duas.



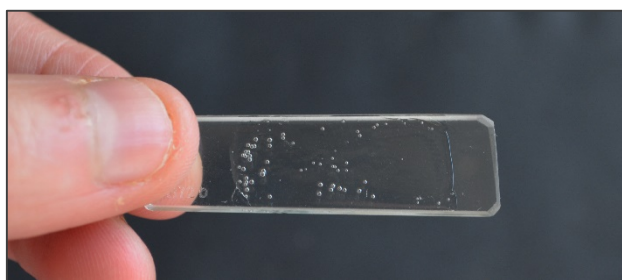
**Figura IX.5-** *PB*<sup>®</sup>-72: comparação de cor dos filmes, entre a referência e após foto-envelhecimento e exposição à HR elevada. Não se registam alterações perceptíveis.



**Figura IX.6-** *Bohle*<sup>®</sup> MV 760: comparação de cor dos filmes, entre a referência e após foto-envelhecimento e exposição à HR elevada. Não se registam alterações perceptíveis.



**Figura IX.7-** *Vitralit*<sup>®</sup> 7561: comparação de cor dos filmes, entre a referência e após foto-envelhecimento e exposição à HR elevada. Existe ligeiro amarelecimento nos rebordos da amostra sujeita à solarbox.



**Figura IX.8-** Filme de *PB*<sup>®</sup>-72, onde é possível observar a presença de bolhas de ar que se formaram aquando da evaporação do solvente.



**Figura IX.9-** Amostra colada com *PB*<sup>®</sup>-72. Também na linha de fratura é possível notar a existência das pequenas de bolhas de ar, que não permitiram a formação de um filme mais homogêneo e coeso.



## Glossário

**Cura:** este termo é utilizado para descrever o processo de transformação de um adesivo que inicialmente se encontra na forma de um “líquido” viscoso para um sólido rígido com coesão e adesão ao substrato aplicado. Envolve reações químicas de reticulação, podendo ainda envolver polimerização, no caso de existirem monómeros residuais na composição da formulação ou pré-polímeros, cujo crescimento da cadeia continue.

**Índice de refração:** é utilizado para descrever o comportamento da luz, quando esta passa de um de um meio para outro com diferente composição e densidade. Cada material possui um determinado índice de refração característico, consoante a sua composição.

**Módulo de Young:** Parâmetro mecânico que expressa a razão entre a tensão e a deformação na direcção da carga aplicada, traduzindo a rigidez do material e que é a constante de proporcionalidade da lei de Hooke  $E = \sigma / \epsilon$

**Polímero Termoendurecível:** São polímeros cujas cadeias encontram-se ligadas entre si através de ligações cruzadas fortes, isto é, possuem uma rede reticulada tridimensional. Por este motivo, são polímeros que apenas se conseguem manipular antes de sofrerem reticulação, não sendo recicláveis mecanicamente.

**Polímero Termoplástico:** polímero formado por cadeias lineares ou ramificadas não ligadas entre si, isto é, sem reticulações. São polímeros que são solúveis e são recicláveis mecanicamente

**Radicais livres:** consistem em espécies independentes, que possuem um eletrão desemparelhado, bastante reativas e que têm tempos de vida curtos.

**Reticulação química:** processo químico que ocorre apenas nos polímeros termoendurecíveis e consiste na formação de ligações covalentes entre as cadeias poliméricas. Estas ligações são conhecidas por ligações cruzadas ou *crosslinking*.

**Temperatura de transição vítrea:** Temperatura a que o polímero absorve energia detetável por meios calorimétricos, e à qual se verificam os primeiros movimentos dos grupos substituintes, do esqueleto da cadeia, em torno do seu eixo. Fisicamente, abaixo desta temperatura, os polímeros são rígidos, apenas sendo manipuláveis acima da sua  $T_g$ , quando se tornam flexíveis.

**Tensão de Rutura:** corresponde à força a que o material quebra, a dividir pela área da secção transversal da amostra, após aplicação da tensão máxima que este suporta.